E 1446

R

1

IANUARIE 1965
Vol. 16, p. 1—62
★
BUCUREȘTI
ROMANIA

REVISTA DE CHIMIE

PRODUS DE UZINA „Carbosin" COPŞA MICĂ

Negru de fum

CARBONEX

SE CARACTERIZEAZĂ:

PRIN REZISTENŢĂ SUPERIOARĂ
LA RUPTURĂ ŞI ABRAZIUNE
PRIN SUPLEŢE

PROPRIETĂŢI:

Suprafaţa specifică, m^2/g	106—110
Adsorbţia de iod, g/100 g	7—10
Indicele de adsorbţie D.P.G., %	9—20
Culoare, °Cabot	92—95
*p*H	4—4,5
Materii volatile, %	5—7
Umiditatea, %	3
Adsorbţia de ulei, $cm^3/100$ g	110—130
Cenuşă, %	0,06
Gritul pe sita cu 15 525 ochiuri/cm^2, %	0,06—0,1

UZINA „CARBOSIN"—COPŞA MICĂ
RAIONUL MEDIAŞ
REGIUNEA BRAŞOV

E 1446 Revista de Chimie.

Index alfabetic

pe autori și pe probleme

pentru anul 1965

vol. 16. 1965

Aiteanu, E., nr. 6, p. 347
Alexandroaia, M., nr. 9, p. 473
Alterescu, G., nr. 4, p. 221
Anastasescu, Gr., nr. 4, p. 231
Andreescu, V., nr. 1, p. 35
Apostol, E., nr. 3, p. 125
Apostolache, Seb., nr. 3, p. 164

Baiulescu, Gh., nr. 7, p. 321
Balif, G., nr. 4, p. 219
Banciu, A. S., nr. 4, p. 211
Banciu, A. S., nr. 11—12, p. 573
Banu, A., nr. 7, p. 279
Barbul, M. nr. 2, p. 101
Bauer, L., nr. 4, p. 198
Băbăiță, V., nr. 9, p. 419
Bădic, E. nr. 2, p. 89
Bădilescu, S., nr. 11—12, p. 599
Bădulă, E., nr. 11—12, p. 597
Bălănescu, El., nr. 7, p. 291
Băntoiu, M., nr. 5, p. 278
Bărbulescu, N., nr. 2, p. 76
Beceanu, A., nr. 9, p. 447
Benari, S., nr. 1, p. 10
Benari, S., nr. 11—12, p. 561
Beral, H., nr. 3, p. 169
Beral, H., nr. 5, p. 293
Beral, H., nr. 5, p. 294
Beral, H., nr. 7, p. 322
Beral, H., nr. 11—12, p. 600
Beşchea, C., nr. 2, p. 101
Biazzi, F., nr. 3, p. 153
Biazzi, F., nr. 9, p. 428
Birsan, E. T., nr. 7, p. 318
Birsan, E. T., nr. 9, p. 456
Boriaru, E., nr. 1, p. 40
Bota, T., nr. 6, p. 337
Botez, I., nr. 7, p. 277
Bozgan, V., nr. 3, p. 159
Bucur, I., nr. 6, p. 347
Bucur, I., nr. 7, p. 322
Bucur, F., nr. 10, p. 517
Budăi-Albu, M., nr. 3, p. 166
Bulăceanu, R., nr. 10, p. 506
Bulete, I., nr. 4, p. 194
Bulete, I, nr. 5, p. 295
Bulete, I., nr. 9, p. 450
Bunuş, Fl., nr. 7, p. 313
Brandsch, J., nr. 9, p. 424
Bruja, N. Z., nr. 6, p. 339

Calafeteanu, I., nr. 1, p. 41
Calafeteanu, I., nr. 3, p. 169
Calmanovici, B., nr. 3, p. 168
Calmanovici, B., nr. 11—12, p. 597
Caţi, A., nr. 9, p. 443
Caţi, A., nr. 11—12, p. 583
Cănilă, D., nr. 8, p. 343
Ceauşescu, D., nr. 3, p. 165
Chialda, I., nr. 4, p. 231
Cioc, N., nr. 7, p. 291
Ciolan, I., nr. 2, p. 98
Ciolan, I., nr. 5, p. 225
Ciot, N., nr. 8, p. 382
Ciuhandu, Gh., nr. 11—12, p. 601
Constantin, E., nr. 10, p. 513
Constantinescu, M., nr. 1, p. 35
Cornea, A., nr. 10, p. 489
Cornilescu, A., nr. 2, p. 98
Cornilescu, A., nr. 3, p. 149
Cornilescu, D., nr. 7, p. 285
Cornilescu, D., nr. 11—12, p. 543
Cosma, G., nr. 1, p. 28
Costian, D., nr. 3, p. 168
Coşoveanu, Gr., nr. 8, p. 386
Crăciunescu, V., nr. 9, p. 419
Cristea, I., nr. 3, p. 125
Cristescu, L., nr. 11—12, p. 561
Cruceanu, I., nr. 6, p. 347
Cruceanu, M., nr. 10, p. 513
Cruceru, D., nr. 7, p. 321
Cuciureanu, E., nr. 11—12, p. 600
Curea, E., nr. 6, p. 349
Curea, E., nr. 8, p. 389

Dan, V., nr. 10, p. 477
Daneş, Fl., nr. 5, p. 249
Delinschi, Gh.., nr. 6, p. 341
Demian, A., nr. 5, p. 255
Dick, I., nr. 10, p. 516
Dogaru, Şt., nr. 4, p. 194
Domide, T., nr. 1, p. 28
Dorobanţu, I., nr. 9, p. 440
Duinea, N., nr. 6, p. 349
Duinea, N., nr. 7, p. 285
Dumitrescu, E., nr. 1, p. 41
Dumitrescu, E., nr. 3, p. 169
Dumitrescu, P., nr. 10, p. 510
Dumitrescu, S., nr. 10, p. 494
Dutkai, E., nr. 8, p. 366
Drăgulescu, C., nr. 1, p. 44
Drăguşin, I., nr. 8, p. 390
Drăguşin, I., nr. 10, p. 516

Enache, G., nr. 10, p. 519
Esayan, M., nr. 1, p. 4
Esayan, M., nr. 2, p. 70
Esayan, M., nr. 11—12, p. 566

Fey, L., nr. 9, p. 447
Florea, V., nr. 6, p. 347
Fodor, Tr., nr. 2, p. 94
Fordea, C., nr. 10, p. 499
Frehden, O., nr. 1, p. 31
Frehden, O., nr. 4, p. 223
Frehden, O., nr. 11—12, p. 587
Fruchter, J., nr. 2, p. 104
Fruchter, J., nr. 5, p. 293
Fruchter, M., nr. 8, p. 352
Frunză, Gh., nr. 3, p. 134

Galea, V., nr. 7, p. 318
Galea, V., nr. 9, p. 456
Gamentzi, I., nr. 7, p. 322
Georgescu, C. I., nr. 3, p. 139
German, I. A., nr. 8, p. 382
Goidea, D., nr. 7, p. 273
Goidea, D., nr. 11—12, p. 537
Goldstein, J., nr. 8, p. 359
Gunesch, H., nr. 9, p. 424
Gherşin, Z., nr. 9, p. 450
Ghips, S., nr. 5, p. 269
Grădinaru, N., nr. 7, p. 276
Grecu, I., nr. 6, p. 348
Grecu, I., nr. 8, p. 389
Greculescu, O., nr. 10, p. 517
Greff, C., nr. 7, p. 321
Grinţescu, P., nr. 1, p. 41
Grinţescu, P., nr. 3, p. 169
Grou, E., nr. 4, p. 219
Grou, E., nr. 7, p. 316
Gruder, G., nr. 4, p. 230
Gruia, M., nr. 11—12, p. 550

Haneş, A., nr. 10, p. 506
Halmagy, I., nr. 3, p. 125
Harnagea, F., nr. 11—12, p. 599
Herşcovici, J., nr. 6, p. 337
Hoffman, V., nr. 3, p. 125
Horescu, I., nr. 2, p. 96
Hilsenrath, M., nr. 6, p. 328

Idel, A., nr. 3, p. 166
Ignat, V., nr. 5, p. 293
Ionescu, C., nr. 6, p. 348
Ionescu, M., nr. 4, p. 200
Istrăţoiu, R., nr. 4, p. 203
Ivan, C., nr. 5, p. 294

Jacko, I., nr. 8, p. 352
Jecu, M., nr. 2, p. 104
Jecu, M., nr. 5, p. 293
Johan, F., nr. 9, p. 428

Klang, M., nr. 7, p. 285
Klang, M., nr. 11—12, p. 543
Krakauer, E., nr. 10, p. 477

Lázló, T., nr. 9, p. 449
Leca-Măneculţă, M., nr. 2, p. 76
Leoveanu, O., nr. 10, p. 517
Literat. L., nr. 5, p. 262
Löbel, M., nr. 5, p. 278

Macavei, Gh., nr. 9, p. 410
Madgearu, M., nr. 6, p. 347
Madgearu, M., nr. 11—12, p. 600
Maior, O., nr. 8, p. 388
Man, M., nr. 1, p. 10
Man, M., nr. 2, p. 81
Manea, Gh., nr. 6, p. 317
Manu, I., nr. 7, p. 291
Matache, S., nr. 3, p. 134
Mazuru, M., nr. 10, p. 477
Mănciulescu, A., nr. 7, p. 303
Mătasă, Cl., nr. 8, p. 378
Măzăreanu, L., nr. 3, p. 149
Medianu, M., nr. 6, p. 347
Mercea, I., nr. 3, p. 162
Mercea, V., nr. 8, p. 352
Mihalcea, V., nr. 6, p. 326
Mircea, Gh., nr. 9, p. 407
Molău, G., nr. 6, p. 328
Moldovan, I., nr. 2, p. 81
Moscovici, A., nr. 10, p. 477
Murea, L., nr. 4, p. 231
Murea, L., nr. 11—12, p. 600
Murgu, N., nr. 7, p. 281
Murgu, N., nr. 10, p. 516
Muscan, M., nr. 5, p. 278

Neagoe, R., nr. 2, p. 89
Neciu, A., nr. 2, p. 81
Nicolescu, A., nr. 11—12, p. 550
Nicolescu, I. V., nr. 11—12, p. 550
Niculescu, V., nr. 4, p. 200

Onoca, nr. 9, p. 428

Pal, C., nr. 10, p. 513
Palibroda, E., nr. 2, p. 94
Paltin, E., nr. 3, p. 153
Paltin, E., nr. 8, p. 361
Paltin, E., nr. 9, p. 428
Paltin, E., nr. 11—12, p. 546
Panaitescu, M., nr. 6, p. 337
Panaitescu, M., nr. 8, p. 361
Pape, R. F., nr. 4, p. 198
Pavel, A., nr. 6, p. 332
Pavel, A., nr. 7, p. 301
Pavel, A., nr. 11—12, p. 598
Petru, I., nr. 4, p. 191
Petcu, Gh., nr. 9, p. 443
Petroianu, S., nr. 4, p. 223
Petroianu, S., nr. 11—12, p. 587
Pilea, V., nr. 10, p. 517
Piringer, O., nr. 5, p. 290
Pirtea, Th., I., nr. 5, p. 288
Pop, A., nr. 2, p. 101
Pop, A., nr. 10, p. 510
Popa, Gh. V., nr. 1, p. 10
Popa, Gr., nr. 7, p. 321
Popa-Zeletin, I., nr. 5, p. 295
Popa-Zeletin, I., nr. 9, p. 450
Popescu, D., nr. 7, p. 321
Popescu, R., nr. 1, p. 40
Popescu, R., nr. 10, p. 510
Popovici, N., nr. 8, p. 346
Purice, V., nr. 2, p. 84

Rodeanu, I. T., nr. 8, p. 372
Rusan, M., nr. 3, p. 166
Russu, C., nr. 6, p. 347
Rusu, V., nr. 11—12, p. 601

Samoil, I., nr. 10, p. 473
Sanielevici, H., nr. 1, p. 23
Sava, C., nr. 6, p. 313
Sava, C., nr. 7, p. 275
Sauciuc, A., nr. 11—12, p. 593
Săndulescu, D., nr. 10, p. 506
Segărceanu, T., nr. 10, p. 489
Selmiciu, I., nr. 10, p. 517
Simionescu, Cr., nr. 10, p. 494
Sireteanu, D., nr. 6, p. 337
Socolescu, Gr., nr. 6, p. 334
Sorin, T., nr. 1, p. 1
Schwartz, I., nr. 6, p. 348
Schwartz, I., nr. 9, p. 447
Schwartz, P., nr. 5, p. 285
Spiliadis, A., nr. 2, p. 89
Spiliadis, A., nr. 6, p. 328
Stana, V., nr. 1, p. 10
Stănescu, L., nr. 4, p. 226
Stănescu, Gr., nr. 2, p. 76
Stănescu, Gr., nr. 3, p. 159
Stoica, C., nr. 10, p. 484
Stoica, F., nr. 5, p. 249
Stoicescu, F. V., nr. 4, p. 234
Stoicescu, V., nr. 5, p. 294
Strat, L., nr. 3, p. 144
Suceveanu, A., nr. 10, p. 499

Şerban, S., nr. 11—12, p. 537
Şişman, T., nr. 10, p. 519
Ştefănescu, A., nr. 4, p. 226

Tătaru, E., nr. 5, p. 290
Teodorescu, L., nr. 1, p. 23
Tobă, Gh., nr. 6, p. 341
Toma, I., nr. 9, p. 419
Tomi, P., nr. 1, p. 40
Totir, N., nr. 10, p. 516
Tudose, R. Z., nr. 6, p. 322
Turassy, Al., nr. 8, p. 352

Unterman, W. H., nr. 3, p. 166
Unterman, W. H., nr. 5, p. 286
Unterman, W. H., nr. 10, p. 513
Uray, I., nr. 7, p. 318
Uray, I., nr. 9, p. 456

Vaeni, M., nr. 7, p. 321
Vasiliev, R., nr. 2, p. 104
Vasiliev, R., nr. 4, p. 231
Vasiliev, R., nr. 5, p. 293
Velea, I., nr. 7, p. 285
Velea, I., nr. 11—12, p. 543
Velniceriu, A., nr. 6, p. 326
Vişinoiu, N., nr. 9, p. 443
Vitan, M., nr. 4, p. 200
Vitcă, V., nr. 11—12, p. 546
Voiculescu, M., nr. 3, p. 144
Vrăbiescu, E., nr. 1, p. 35

Wexler, T., nr. 6, p. 349
Wexler, T., nr. 7, p. 285
Wexler, T., nr. 11—12, p. 543
Winnacker, K., nr. 7, p. 293
Wohl, A., nr. 7, p. 323

Zaharia, M., nr. 9, p. 428
Zaharia, N., nr. 10, p. 517
Zamfirescu, M., nr. 6, p. 341
Zapan, M., nr. 1, p. 35
Zăgan, V., nr. 11—12, p. 579
Zberea, I., nr. 11—12, p. 591
Zugrăvescu, P. Gh., nr. 8, p. 384
Zultner, I., nr. 2, p. 65.

Editoriale

Nr. 2, p. 63; nr. 3, p. II; nr. 4, p. I; nr. 4, p. 187; nr. 6, p. 311 şi p. 316.

Cronică

Nr. 1, p. 44; nr. 2. p. 106; nr. 3, p. 169; nr. 4, p. 234; nr. 5, p. 296; nr. 6, p. 350; nr. 7, p. 324; nr. 8, p. 392; nr. 9, p. 452; nr. 10, p. 520; nr. 11—12, p. 602.

Documentare

Nr. 1, p. 48; nr. 2, p. 111; nr. 3, p. 171; nr. 4, p. 237; nr. 5, p. 298; nr. 6, p. 353; nr. 7, p. 330; nr. 8, p. 396; nr. 9, p. 459; nr. 10, p. 521; nr. 11—12, p. 603.

Informaţii economice

Nr. 1, p. 58; nr. 2, p. 121; nr. 3, p. 185; nr. 4, p. 244; nr. 5, p. 308; nr. 6, p. 367; nr. 7, p. 329; nr. 8, p. 403; nr. 9, p. 470; nr. 10, p. 532; nr. 11—12, p. 615.

Protecţia muncii

Nr. 1, p. 42; nr. 2, p. 110; nr. 3, p. 171; nr. 4, p. 226; nr. 5, p. 295; nr. 6, p. 341; nr. 7, p. 318; nr. 8, p. 391; nr. 9, p. 456; nr. 10, p. 515; nr. 11—12, p. 601.

Ştiri din întreprinderi

Nr. 1, p. 46; nr. 4, p. 236; nr. 6, p. 350; nr. 9, p. 455; nr. 10, p. 519; nr. 11—12, p. 615.

Cărţi noi

Nr. 1, p. 63; nr. 2, p. 123; nr. 3, p. 186; nr. 4, p. 247; nr. 5, p. 310, nr. 6, p. 371; nr, 7, p. 340; nr. 8, p. 405; nr. 9, p. 471; nr. 10, p. 534, nr. 11—12, p. 618.

Absorber de radiații ultraviolete 8, 361
Acetaldehida (obținere prin oxidarea etenei) 10, 499
p-Acetaminobenzaldehidizonicotinoilhidrazona (dozare) 5, 293
Acetilena (recuperarea căldurii la fabricare) 3, 125
Acetonă (dozarea diacetonalcoolului în prezența) 6, 337
Acetonă (dinamica producției) 7, 284
Acid antrilmercapturic (de la biotransformarea antracenului) 4, 226
Acid carbonil I 1, 23
Acid cianhidric (clorurare) 1, 19
Acid cianhidric toxicitate 3, 171
Acid clorhidric (automatizarea absorbției) 6, 317
Acid cromotropic (bisazoderivați în analitică) 8, 390
Acid dimetilditiofosforic 4, 187
Acid fenolgermanic 10, 477
Acid fosforic (sulfat de calciu rezultat la) 3, 159
Acid hiodezoxicolic (titrare biampermetrică) 9, 447
Acid lactobionic 10, 513
Acid superfosforic (obținerea polifosfaților de amoniu din) 2, 81
Acizi grași (la extracția indiului) 10, 489
Acrilonitril pur (obținere)
Acrilonitril prin amonoliza oxidativă a propilenei 11–12, 537
Acvametrice (dozări) 4, 223
Adenina 4, 203
Aderența preparate fitofarmaceutice (determinare) 1, 16
Adsorbție (determinarea suprafeței de) 10, 506
Aerosoli (congres) 10, 521
Agenți activi de suprafață (documentare) 1, 55; 2, 120; 3, 179; 5, 305; 6, 362; 7, 337; 9, 466; 10, 528
Alchidice (emailuri pe bază de rășini) 3, 144
Alchilarea *p*-crezolului 11–12, 546
Alchilsulfat de sodiu 9, 437
Alcool polivinilic (în electroforeza amidonului) 10, 496
Alcool polivinilic puterea coloido-protectoare 9, 424
Alcooli grași (aspecte tehnico-economice) 9, 434
Alcoxizi (prin oxidarea trialchilaluminiului) 9, 438
Aldrin (determinare cromatografică pe hîrtie) 4, 219
Aldrin (amestec cu superfosfat) 11–12, 561
Alfol (fabricarea alcoolilor grași prin procedeul) 9, 438
Algeria (informații economice) 2, 123
Alil (anestezic local universal) 5, 294
Alumine nestoechiometrice reducătoare 5, 262
Alumină activă (suport catalizatori) 11–12, 550
Aluminiu (fabricarea anozilor și a pastei) 9, 407
Aluminiu (reducere cu izopropilat de) 2, 78
Ambalajul și transportul produselor chimice de export 7, 283
Amestecare prin agitare (extrapolare) 2, 70
Amide (auxiliare la material plastice) 3, 153; 9, 428
Amide (sinteza din acizi grași și uree) 3, 154
Amidon (separare electroforetică) 10, 496
Aminazină 5, 295
Aminoguanidină (bicarbonat de) 6, 328
Amoniac (dinamica producției 1938–1964) 8, 358
Amoniac (tehnica securității la fabricare) 8, 391
Amonoliză (propilenei la acrilonitril) 11–12, 537
Amperometrie (dozare prometazină) 2, 105
Anglia (informații economice) 2,121; 3, 183; 6, 369; 8, 403; 10, 533; 11–12, 622
4-Anisidină 2, 89
Anozi (fabricare) 9, 407
Anticoroziv (știri) 7, 340
Antioxidanți (grupa fenolilor alchilați) 11–12, 546
Antioxin (dozare gama HCH în) 4, 231
Antispumanți (nouă sursă de) 8, 378
Antracen (determinarea gaz-cromatografică în aer) 4, 226
Aparat pentru determinarea suprafeței de adsorbție 10, 506
Apatite de Kola (obținere lantanide din) 8, 359
Ape reziduale fermentație metanică a nămolurilor 2, 84
Ape reziduale (recuperarea penicilinei G din) 3, 166
APV (cifra de) 9, 124
Argentina (informații economice) 3, 185; 7, 323; 10, 533
Arsen (determinarea în pirite și cenuși) 4, 221
Aspecte tehnico-economice (la fabricarea alcoolilor grași) 9, 434
Aspecte tehnico-economice (la fabricarea clorurii de vinil) 11–12, 573
Atrazin 1, 19; 7, 316
Automatizare (absorbție HCl) 6, 317
Azot (informații economice) 1, 59; 2, 122

Baschirov (procedeu oxidare parafine) 9, 435
Bază Schiff (la dozarea benzidinei) 6, 342
Belgia (informații economice) 3, 184
Benzen (oxidare la fenol) 4, 215
Benzidină (dozare în aer) 6, 341
Benzodiazepin (derivați de) 3, 169
Bicarbonat de aminoguanidină (sinteze) 6, 328
Bioxid de sulf (determinarea în aer) 3, 165
Bisazoderivați de acid cromotropic (anal.) 8, 390
Bis (*p*-clorbenzen) sulfona (dozare) 11–12, 599
Biuret 9, 428
BRL (meticilina) 6,347
Brazilia (informații economice) 7, 327; 10, 533
R. P. Bulgaria (informații economice) 1, 59; 3, 185; 5, 308; 7, 328; 9, 470; 11–12, 616

Cadmiu (determinare gravimetrică) 5, 288
Căldura deșeu (producere frig cu) 11–12, 579
Căldura sensibilă (recuperare la acetilenă) 3,125
Calitatea produselor chimice la export 7,281
Calitatea produselor la U.I.C. Valea Călugărească 10, 473
Canada (informații economice) 1, 59; 3, 184; 7,327; 8, 403
Capacitatea de producție în industria chimică 9, 419
Caprolactamă (dozare în relon) 8,386

Carbetox 4,187
Carbid (dinamica producției) 1938–1964 8, 358
Carbid procedeul oxitermic 9, 410
Carbid (noua fabrică de la C. C. Tîrnăveni) 1, 1
Carbonat de etilenă (purificare) 2, 98;
Cărți noi (recenzii) 2, 123; 3, 186; 4, 247; 5, 310; 6, 371; 7, 340; 8, 405 9, 471; 10, 534; 11–12, 619
Cataliză (documentare) 1, 49; 2, 112; 3, 172; 4, 238; 5, 298; 6, 353; 7, 330; 8, 396; 9, 459; 10, 522
Catalizatori (suport de alumină activă) 11–12, 550
Cationiți granulari (efecte electrice) 1, 35
Cauciuc sintetic (pentru export) 7, 282
Cauciuc sintetic (protecția muncii) 2, 110
R. S. Cehoslovacă (informații economice) 2, 121–2; 7, 329; 8, 404; 9, 470 10, 533
Centrifuge de laborator (frînare) 9, 449
Cercetarea geologică a sărurilor de potasiu 10, 484
Cercetarea la C.C. Borzești 6, 313
Cercetarea științifică factor de dezvoltare ind. chimică 7,273
Cercetarea (eficacitatea economică) 5, 269
Cetoli (structura spațială și obținere) 2, 76
C.F.O.L. (antidot intoxicații organo-fosforice) 5, 295
C.F.O.N. (clorura de fenaciloximnervatil) 9,450
Chemico (procedeu uree) 7, 308
Chimie analitică (documentare) 1, 57; 3, 181; 5, 307; 6, 365; 7, 339; 9, 468; 10, 529; 11–12, 614
Chimie anorganică (documentare) 1, 50; 2, 115; 3,174; 4, 240; 5, 300; 6, 355; 7, 332; 8, 399; 9, 461; 11–12, 607
Chimie biologică (documentare) 1, 57; 3, 180; 6, 365; 7, 338; 10, 529; 11–12, 614
Chimie coordinativă (conf. int.) 1, 44
Chimie fizică (documentare) 1, 49; 2, 112; 3, 172; 4, 238; 5, 298; 6, 353; 7, 330; 8, 396; 9, 459; 10, 522; 11–12, 605
Chimie macromoleculară (documentare) 1, 54; 2, 118; 3, 178; 4, 242; 5, 303; 6, 359; 7, 335; 8, 402; 9, 465; 10, 527; 11–12, 611
Chimie organică (documentare) 1,52; 2, 114; 3, 176; 4, 239; 5, 302; 6, 357; 7, 334; 8, 401; 9, 463; 10, 526; 11–12, 609
R. P. Chineză (informații economice) 2, 122; 5, 309; 6, 368; 7, 327; 9 470; 11–12, 621
Cianamidă 6, 328
Cianguanidină 6, 328
2,3-ciclohexano-biciclo-3.3.1-nonan 2, 76
Ciclohexilbenzen (oxidare) 4, 215
Ciclohexanonoxima 9, 450
Cinetică (documentare) 2, 113; 3, 173; 4, 239; 5, 299; 6, 355; 7, 332; 8, 398; 9, 461; 10, 524; 11–12, 607
Citosina 4, 203
Clorambutil 4, 200
Cloramfenicol (dozare polarografică) 6, 347
p-Clorbenzen-sulfoclorura (dozare spectrofotometrică) 11–12, 599
Clorcian (sinteză) 1, 19
4-clor-10(1-dimetilamino-3-propil)-fenotiazina 5, 295
Clorhidrat de lidocaină (dozare) 4, 231
Clorhidrat de metadon 2, 104
Clorhidrat de pethidină (dozare) 5, 293
Clorhidrat de procaină (dozare în alil) 5, 294
7-cloro-2-metilamino-5-fenil-3 H 1,4-benzodiazepin-4 oxid (determinare în drajeuri) 3, 169
Clorpromazina 5, 295
Clorură de benzoil (sinteza dibenzoilrezorcinol) 8, 362
Clorura de fenaciloximlargactil (sinteza) 5, 295; 9, 450
Clorura de metilen (analiza cromatografică) 8, 382
Clorura de metilen (echilibru cu dimetilformanida)
Clorura de vinil (determinarea cromatografică) 3, 383
Clorura de vinil (aspecte tehnico-economice) 11–12, 573
Clorurarea acidului cianhidric 1, 19
Coacerea anozilor 9, 409
Codeina (radioizotopi la controlul fabricației) 5, 295
COF (compuși organo-fosforici) 9, 450
Coloana de rectificare (dimensionare) 11–12, 566
Colinesteraza (inhibare) 9, 450
Coloranți azoici substantivi (derivați de uree) 1, 23
Coloranți cu grupe tiosulfat 5, 255
Coloranți (documentare) 1, 55; 2, 120; 3, 178; 5, 304; 6, 361; 7, 336; 9, 466; 11–12, 612
Combaterea impurificării aerului 1, 45
Combinatul chimic Borzești (activitate de cercetare) 6, 313
Combinatul chimic Borzești sarcini de directive 6, 313
Combinatul chimic Borzești (foto) 5c; 5, 284; 7c; 7, 317; 8, 381; 1c
Combinatul chimic Craiova (foto) 1, 3
Combinatul chimic Făgăraș (foto) 3c; 7, 342; 9, 446
Combinatul chimic Tîrnăveni (foto) 6, 336
Combinatul chimic Victoria (foto) 4, 190; 8, 377, 387
Combinatul chimico-metalurgic Copșca Mică (extracție de zinc și plumb) 2, 65
Combinatul de cauciuc sintetic și produse petrochimice din orașul Gheorghe Gheorghiu-Dej (foto) 3c; 3, 152; 4, 202; 5, 261, 275, 277, 287; 8, 371; 9, 439
Combinatul de îngrășăminte azotoase P. Neamț (foto) 6, 316, 7, 280; 8c
Combinatul de îngrășăminte chimice T. Măgurele (foto) 1, 39; 4, 197; 6, 352; 8, 346, 348, 349
Combinatul de îngrășăminte chimice T. Măgurele (recuperare căldură de ardere pirită) 8, 350
Complexul de îngrășăminte chimice T. Măgurele 8, 346
Complexul petrochimic Brazi (foto) 10, 498
Conode (determinare) 3, 150
Contracte de export instalații cu R.A.U 1, 58
Controlul fabricației cu reactiv Fischer 4, 223
Coroziunea (documentare) 1, 55; 2, 120; 3, 178; 5, 305; 6, 361; 7, 336; 9, 466; 11–12, 613
Costograme (utilaje ind. chimică) 5, 279
Cracare termică (acetilenă) 3, 127
Crezaldina 1, 28
Crezidină 1, 26
p-Crezol (alchilare cu C_4) 11–12, 546
Cristalizarea 5, 257
Cristalizarea continuă (purificare) 2, 98
Criterii de similitudine 1, 6

Cromatograf automat 5, 290
Cromatografie de gaze (derivaţi cloruraţi) 8, 382
Cromatografie pe hîrtie (aldrin) 4, 219
Cromatografie de repartiţie gaz-lichid 1, 40; 10, 510
Cronică 1, 44; 2, 106; 3, 169; 4, 234; 5, 296; 6, 350; 7, 324; 8, 392; 10, 520; 11–12, 603
Cuban (documentare) 2, 114
Cumen (la fabr. fenol) 4, 213
Cuptorul IV carbid (foto) 1, 2; 6, 336
Cuptorul cu trepte şi şicane 6, 334
Cycocel 1, 59

D.A.A. (diacetonalcool, dozare) 6, 337
Danemarca (inf. economice) 7, 327; 9, 471
Decontaminare ape (de poluări radioactive) 7, 317
Depridol (dozare) 2, 104
Derivaţi cloruraţi metan şi etan (analiză) 8, 382
Desalinizarea apei 1, 46
Deshidratarea dioli 2, 76
Detergenţi pentru export 7, 281
Detergenţi (documentare) 9, 467
Deuteriu (analiza cromatografică) 5, 290; 3, 162
Dezvoltarea industriei chimice 8, 343
Dezoxiriboză 4, 205
Diacetilhexestrol (determinare cantitativă) 1, 41
Diacetonalcool (dozare) 6, 337
Diaminodifenilureea (coloranţi azoici de la) 1, 24
Dibenzoilrezorcinol (sinteza) 8, 361
N, N-Dibutil-*p*-clorbenzensulfonamida (dozare) 11–12, 599
Diciandiamida 6, 328
2-Dietilamino-2′,6′-acetoxilididă (dozare) 4, 231
Dietilbenzen (cromatografie) 10, 510
Dihidrazinoftalazină (dozare) 8, 389
Dihidrazinoftalazină (tiocianaţi metalici) 6, 348
p-Dimetilaminobenzaldehida 6, 342
O,O-Dimetil-*S*-(1,2-dicarbetoxietil)-ditiofosfat 4, 187
Dimetilformamida (la dozare fenoli) 6, 340
Dimetilformamida (în amestec cu clorură de metilen) 3, 149
6-(2,6)-Dimetoxibenzamidopenicilat de sodiu 6, 347
Dinucleotide (sinteza) 4, 205
Dioctilftalat (determinare) 6, 349
Dioli 2, 76
α, α′-Dipiridil (la dozare Cd şi Pb) 5, 288
Divinilbenzen-stiren (nitrarea copolimerului) 3, 168
Documentare 1, 48–57; 2, 111–120; 3, 171–184; 4, 237–243; 5, 298–307; 6, 353–367; 7, 330–339; 8, 396–402; 9, 459–469; 10, 521–531; 11–12, 604–614
Dolcontral (dozare componenţi) 5, 294
Dowtherm (la evaporarea sodei caustice) 8, 373

Eficienţa cercetării 5, 269
Egipt (informaţii economice) 1, 59
Elastomeri (documentare) 3, 183; 6, 364; 7, 338
Electricitate statică (combatere) 1, 42
Electrochimică (metodă determinare urme H) 8,384
Electrochimie (documentare) 1, 51; 2, 116; 3, 174; 4, 241; 5, 301; 7,333; 10, 525
Electrocracare (fabr. acetilenei) 3, 127
Electroforeză (separare produşi macromoleculari) 10, 494
Electrolizor de laborator 2, 94
Emailuri alchidice şi epoxidice 3, 144
Endoxan 4, 200
Epoxidice (emailuri pe bază) 3, 144
Eritromicină (lactobionat de) 10, 513
Ester dietilmaleic 4, 187
Etena (oxidare la acetaldehidă) 10, 499
Etilenă (purificarea carbonatului de) 2, 98
Etilenimida 4, 200
Euchem (conferinţă) 6, 351
Evoluţia producţiei chimice în Republica Socialistă România 11–12, 583
Export (calitatea produselor chimice) 7, 281
Export şi import produse chimice 4, 236; 8, 394

Fabrica chimică Timişoara (foto) 9, 451
Fabrica de antibiotice Iaşi 2, 84
Fabrica de cerneluri Aurora 1, 47
Fabrica de butanol de la C.C. Craiova (foto) 1, 3
Fabrica de coloranţi Getica 4, 236
Fabrica de oxigen C.C. Făgăraş (foto) 7, 342
Fabrica de mase plastice Bucureşti 4, 236
Fabrica de utilaj chimic Făgăraş (foto) 1, 27
FAO (informaţii economice) 8, 404; 10, 533
Faringosept (dozare) 6, 348
Fenadon (dozare) 2, 104
Fenol (aspecte tehnico-economice) 4, 211
Fenol prin oxidare benzen (informaţii economice) 1, 58
Fenoli (dozare) 6, 339
Fenoli (dinamica producţiei) 7, 284
Fenoli (alchilaţi antioxidanţi) 11–12, 546
Fenoxatiina (beta-clorpropionare) 8, 388
Fermentaţia metanică a nămolului din ape reziduale 2, 84
Fibre sintetice (documentare) 5, 306; 6, 363; 7, 337; 10, 529
Filipine (informaţii economice) 1, 60
Fitofarmaceutice (determinarea aderenţei) 1, 16
Fitofarmaceutice (documentare) 1,56; 3, 180; 5, 306; 6, 364; 7, 338; 9, 467; 10, 529
Fluide de foraj (condiţionare cu trepanin) 1, 28
Fluidizare (influenţa intensităţii) 11–12, 598
Fluidizare (influenţa mediului gazos) 6, 332

Fluor (cărţi) 5, 310
Fluorosilicat de sodiu 10, 475
Fosgenare 1, 23
Fracţiunea C_4 la alchilarea *p*-crezolului 11–12, 546
Franţa (informaţii economice) 1, 59; 3, 184; 4, 244; 6, 369
Frig (producere prin utilizarea căldurilor deşeu) 11–12, 579
Frigorifice (instalaţii cu propilenă) 5, 283
Furfurol (protecţia muncii la) 2, 110

Galben metanil (indicator dozări) 4, 231; 5, 293
Gamma – HCH (dozare în antioxin) 4, 231
Gaz-cromatografie (determinare antracen în aer) 4, 226
Gaze de cracare (conţinut termic) 3, 128
Gaze de reacţie de la acetilenă (recuperarea căldurii) 3, 125
Gazometru de laborator 2, 96
R.D. Germană (informaţii economice) 2, 21;, 5, 309; 6, 368; 7, 328; 8, 403: 9, 470; 10, 533; 11–12, 617
R.F. Germană (informaţii economice) 2, 121; 3, 185; 4, 244; 5, 309; 6, 369; 7, 323; 8, 403–4; 9, 470; 11–12, 617
Germaniu (determinarea *p*H-metrică din deşeuri) 1, 40
Germaniu (concentrat din gudroane) 10, 477
Grecia (informaţii economice) 7, 328; 11–12, 618
Griseofulvina (determinare colorimetrică) 5, 286
Guanina 4, 203
Gudron de cocserie (concentrat de Ge din) 10, 477
Gudroane de fag (valorificare) 4, 198

HCH – dozare în antioxin 4, 331
Hexacloramina (din materii prime indigene) 4, 194
Hexametafosfatul de sodiu 10, 473
Hidrocarburi C_2–C_5 (determinare urme în aer, H şi metan) 2, 101
Hidrocarburi parafinice superioare (piroliza) 8, 366
Hidrogen (determinare electrochimică urme) 8, 384
Hidrogenarea catalitică a acizilor graşi 9, 435
Hidrogenarea esterilor acizilor graşi 9, 435
Hidroximetansulfinatul de sodiu 10, 474
Hipopresol (dozare) 8, 389
Hormoni retrohipofizari (separare şi purificare) 10, 519

India (informaţii economice) 1, 58; 2, 121–122; 4, 244; 6, 370; 7, 327; 8, 403–404; 9, 470; 10, 532; 11–12, 617
Indiu (extracţie cu acizi graşi) 10, 489
Indonezia (informaţii economice) 1, 60
Industria anorganică (documentare) 1, 51; 2, 116; 4, 241; 5, 300; 6, 356; 8, 400; 9, 462; 11–12, 607
Industria chimică (capacitate de producţie în) 9, 419
Industria chimică (creşterea productivităţii în) 9, 443
Industria chimică (cercetarea ştiinţifică) 7, 273
Industria chimică (dezvoltare 1966–1970) 6, 311
Industria chimică (tendinţa de dezvoltare) 7, 293
Industria chimică (o nouă etapă) 8, 343
Industria organică (documentare) 1, 53; 2, 117; 3, 177; 4, 242; 5, 303; 6, 359; 7, 335; 9, 464; 11–12, 607
Informaţii economice 1, 58–60; 2, 121–123; 3, 184–185; 4, 244–246; 5, 308–309; 6, 367–310; 7, 324–329; 8, 403–404; 9, 470–471; 10, 532–523; 11–12, 615–617
Infraroşu (spectru de adsorbţie al $CaSO_4$) 3, 159
INHA (dozare componenţi din comprimate) 5, 293
Inginerie chimică (folosirea modelelor în) 1, 4
Ingrăşăminte (documentare) 2, 116; 3, 174; 5, 301; 6, 356; 7, 333; 9, 463
Ingrăşăminte chimice (dinamica producţiei) 7, 274
Ingrăşăminte chimice (la U.I.C. T. Măgurele) 8, 346
Ingrăşăminte cu azot (mărirea producţiei) 7, 277
Ingrăşăminte complexe cu azot lent asimilabil 7, 291
Ingrăşăminte de tip polifosfaţi de amoniu 2, 81
Ingrăşăminte lichide cu azot 1, 10
Ingrăşăminte în amestec cu antidăunători 11–12, 561
Insecticid tip Malation 4, 187
Instalaţia de acrilonitril de la U.F.S. Săvineşti (foto) 3, 138
Instalaţia de tripolifosfat de sodiu U.I.C. Valea Călugărească (foto) 1, 60
Inst. pedagogic Galaţi (sesiune ştiinţifică) 8, 392
Iod (dozare fotocolorimetrică) 11–12, 593
Iod extragere cu schimbători de ioni 5, 249
Iran (informaţii economice) 5, 309; 9, 471
I.S.P. (procedeul furnal) 2, 65
Israel (informaţii economice) 6, 369; 7, 327
Italia (informaţii economice) 1, 60; 6, 369; 9, 471; 11–12, 618
Izomer gamma HCH (dozare în antioxin) 4, 232
Izopropilat de aluminiu (reducere cu) 2, 78

Japonia (informaţii economice) 1,58–60; 2, 121; 3, 185; 4, 244; 5, 309; 7, 329; 8, 404; 9, 470; 10, 532
R. S. F. Iugoslavia (informaţii economice) 1, 59; 2, 121–2; 4, 245; 6, 369; 8, 404; 10. 533

Kazahstan (informaţii economice) 1, 59
Kurecha (procedeul de fabricare a clorurii de vinil) 2, 121; 11–12, 573

Lactobionat de eritromicină (preparare) 10,513
Lacuri şi vopsele (documentare) 2, 120; 6, 362; 7, 337; 11–12, 613
Landanit (aliaj natural Zn-Te-Ti) 2, 110/111
Largactil 5, 295
Leşii sodă caustică (evaporare şi topire) 8, 372
Librium (determinare în drajeuri) 3, 169

Lichid supernatant 2, 88
Lidocaină (dozare) 4, 231
Lignină (fenol din) 4, 216
Lignocaină (dozare) 4, 231
Likuden (determinarea griseofulvinei cu) 5, 286
Lomonosov (bicentenarul) 4, 235
Lonza Lummus (procedeu uree) 7, 309

Malation (insecticide tip) 4, 187
Manegold — Scholtan (metoda) 8, 379
Magnetoelectrice (caracteristici ale unor alumine) 5, 262
Maşini şi utilaje (reducerea costului de proiectare) 3, 139
Materiale plastice (amide în fabricaţie) 9, 428
Materiale plastice şi fibre sintetice (documentare) 5, 306; 6, 363; 10, 529; 11—12, 613
Mecodin (dozare) 2, 104
Medicamente (documentare) 1, 54; 2, 119; 5, 305; 6, 360; 7, 336; 10, 528; 11—12, 612
Megafen 5, 295
Melamină 4, 194; 9, 428
Metadonă (dozare) 2, 104
Metale neferoase (documentare) 1, 52; 2, 117; 3, 185; 4, 241; 6, 356; 7, 333; 9,463; 10, 525
Metale rare (documentare) 1, 52; 2, 117; 3, 175; 4, 241; 6, 356; 7, 333; 9, 463; 10, 525; 11—12, 609
Metan (piroliza amestecului cu HC parafinice sup.) 8, 366
Meticilina 6, 347
N-Metil-3-benzoil-4-hidroxi-4-fenil-piperidină (dozare) 5, 294
Metoda rodanării (în prep.) 2, 89
Metol (metil-*p*-aminofenol) 6, 340
4-Metoxi-feniltiouree 2, 89
Metoxi-3-(dimetilamino-3-metil-2-propil)-10-fenatiazina (dozare) 11—12, 600
Metoxid de sodiu (la dozarea fenolilor) 6, 340
Mialgin (dozare componente) 5, 294
Micrometodă det. SO_2 în aer 3, 165
Micrometodă dozare iod 11—12, 513
Morfolida 4, 200
Monoclorbenzen (la fabricare fenol) 4, 213
Modelare electronică (la studiul rectificării) 9, 440
Modele (folosire în ingineria chimică) 1, 4
Morse-Moss (metoda) 8, 379
Montecatini (procedeu fabricare uree) 7, 307
Mureş — Combinatul de îngrăşăminte azotoase 6, 316

Nămol anodic (de la rafinarea Pb) 8, 352
Nestoechiometria (oxizi refractari) 5, 262
Nichel (informaţii economice) 1, 58
Nitrat de guanidină 6, 328
Nitroguanidină 6, 328
Nomograme 11—12, 566
Nozinan (dozare) 11—12, 600
Noutăţi tehnico-ştiinţifice 1, 60/61; 2, 110/111; 3, 170/171; 5, 284/285; 6, 352/353; 8, 402/403; 9, 458/459; 10, 512/513; 11—12, 621—622
Noxe (la prelucrarea PVC) 10, 515

Ocitocina (separare şi purificare) 10, 519
Olanda (informaţii economice) 2, 121; 4, 24; 6, 369; 7, 327; 8, 403
Oligopolimeri (dezoxiribonucleotidici 4, 206
Organo-fosforici (antidot la intoxicaţia cu) 5, 295
Oxidarea parţială a metanului la acetilenă 3, 127
Oxid de carbon (dozare urme în aer) 11—12, 601
Oxid de plumb (determinare prezenţă dioctilftalat) 6, 349
Oxitermic (procedeu carbid) 9, 410
Oxizi de pământuri rare (din apatite) 8, 359
Oxizi de sulf în atmosferă 4, 248
Oxo (procedeu alcooli graşi) 9, 437

Pastă de căptuşire (cuve electroliză Al) 9, 407
P.C.I. (mijloace uzuale stingere incendii) 6, 345
Penicilina G (recuperare) 3, 166
Pentaclornitrobenzen (dozare polarografică) 10, 516
Perspectivele de dezvoltare a industriei chimice 1966—1970 6, 311
Pethidină (1-metil-4-fenil-4-carboxipiperidină) 5, 293
Petrochimie (documentare) 5, 303; 6, 359; 7, 335; 10, 527; 11—12, 610
Pirazolonici (coloranţi azoici) 1, 25
Pirimidina 4, 203
Pirita (determinare As în) 4, 221
Pirita (informaţii economice) 1, 59
Piroliza (amestec alcani în arc electric) 8, 366
Plegomazina 5, 295
Plumb (săpunuri de) 7, 286
Plumb (determinare gravimetrică) 5, 288
Plumb (extracţie concomitentă cu Zn) 2, 65
Plumb brut decuprat (nămolul anodic de la) 8, 352
Pneutric (regulator pneumatic) 4, 246
Polifosfaţi de amoniu (îngrăşăminte) 2, 81
Polimerizări (Ti şi Al în soluţiile alcoolice de la) 4, 230
Polimeri vinilici (stabilizare cu săpunuri metalice) 7, 285; 11—12, 543
Polinucleotide (sinteza) 4, 203
Polistiren la Combinatul din oraşul Gheorghe Gheorghiu-Dej (foto) 9, 439
Polivinilalcool (în electroforeză) 10, 496
R. P. Polonă (informaţii economice) 2, 121—122; 3, 185; 4, 425; 5, 309; 7, 328—329; 8, 404; 10, 532; 11—12, 616
Pentaclornitrobenzen (dozare polarografică) 10, 516
Petrochimie (documentare) 5, 303; 6, 359; 7, 335; 10, 527; 11—12, 610
Precipitat (obţinere din apatită) 8, 359
Procaina (dozare în ALU) 5, 294
Procedeul Raschig (la fenol) 4, 213
Procedeul Toyo-Koatsu (la uree) 7, 305

Procese şi aparate (documentare) 1, 48; 2, 111; 3, 171; 4, 237; 5, 293; 6, 353; 7, 330; 8, 396; 9, 459; 10, 521; 11—12, 604
Producţia chimică (evoluţia în România) 11—12, 583
Productivitatea muncii (în industria chimică) 9, 443
Produse chimice noi în 1965 4, 236
Produse chimice româneşti la tîrguri internaţionale 2, 106
Produse emulsionabile pentru protecţia plantelor 6, 326
Produse fitofarmaceutice (documentare) 5, 306; 6, 394; 7, 338
Produse pure (Simp. int.) 2, 109
Produşi macromoleculari (separare electrof.) 10, 494
Produşi monocloruraţi (cromatografie) 1, 40
Proiectare (reducerea costului utilajelor prin) 3, 139
Prometazina (dozare amperometrică) 2, 105
Propan-propilenă (în instalaţii frigorifice) 5, 285
Propazin 1, 19
Propilenă (amonoliza oxidativă) 11—12, 537
Protecţia muncii 1, 42—43; 2, 106, 110; 3, 171; 4, 226—229; 5, 295—296; 6, 341—345; 7, 318—320; 8, 391—392; 9, 456—458; 10, 515; 11—12, 601
Protecţia plantelor (cu mijloace chimice) 6, 326
Purificare carbonat de etilenă 2, 98
Purina 4, 203
Putere coloido-protectoare (alcool polivinilic) 9, 424
PVAL (alcool polivinilic în electroforeză) 10, 496
PVC (prevenirea noxelor la prelucrarea) 10, 515

R.A.C. (reziduuri acizi graşi sintetici) 8, 380
Radiochimie (determinare secţiuni eficace) 7, 313
Radiochimie (documentare) 1, 52; 3, 175; 4, 242; 5, 301; 6, 357; 7, 333; 10, 525; 11—12, 609
R.A.L. (rezidiuuri alcooli graşi) 8, 380
Raschig (procedeu fabricare fenol) 4, 213
Răşini alchilice şi epoxidice (emailuri) 3, 144
Răşini sintetice (documentare) 3, 179; 9, 467
R.A.U. (contracte de export instalaţii şi utilaje) 1, 58
Reactiv K. Fischer (obţinere cu site moleculare) 11—12, 587
Reactor de acetilenă (oxidare parţială) 3, 127
Realizările anului 1964 ind. chimică 2, 63
Rectificare (modelare electronică la) 9, 440
Reducerea costului maşini şi utilaje prin proiectare 3, 139
Regulator pneumatic unitar (pneutric) 4, 246
Relon (dozare caprolactamă) 8, 383
RES (rezonanţă electronică de spin) 5, 263
Riboze 4, 203
Rodalit, rongalit 10, 474
Romalchid (rezistenţă în climat natural) 3, 144

Săpunuri metalice (la stabilizarea polimerilor vinilici) 7, 285; 11—12, 543
Sarcolizina 4, 200
Săruri de potasiu (cercetare geologică) 10, 474
Schimbătoare de căldură 6, 322; 7, 301
Schimbători de ioni (la extragerea iodului) 5, 249
Schimbători de ioni (la separarea HCl de $CH_3—COOH$) 11—12, 597
Schimbători de ioni (simpozion cu) 2, 106
Schimbători de ioni (cationiţi granulari) 1, 35
Scoţia (informaţii economice) 1, 58
Secţiuni eficace (determinare în reacţii nucleare) 7, 313
Semiconductoare (documentare) 2, 116; 8, 399; 9, 462; 10, 524
Simazina (determinare în soluţie) 1, 19; 7, 316
Similitudini 1, 6
Site moleculare tip SMP 1/5 A 2, supl.
Site moleculare (la fabricarea reactivului K.Fischer) 11—12, 567
Soba de contact (la acid sulfuric T. Măgurele) 8, 351
Soluţii alcoolice de la polimerizare (ioni Ti şi Al) 4, 230
Soluţii apoase (marcate cu deuteriu) 3, 162
Sodă (variaţia compoziţiei la depozitare) 4, 191
Sodă calcinată (dinamica producţiei 1938—1964) 5, 289
Sodă caustică (dinamica producţiei 1938—1964) 5, 289
Sodă caustică (dozare Na_2CO_3 şi NaOH în) 1, 31
Sodă caustică evaporare şi topire în strat descendent 8, 372
Spania (informaţii economice) 3, 185; 6, 369
Spectre de absorbţie în infraroşu (sulfat de calciu) 3, 159
Spectrofotometrie în infraroşu 11—12, 599
Spectrofotometrie în ultraviolet 3, 168
Stabilizarea polimerilor vinilici cu săpunuri metalice 7, 285; 11—12, 543
Stamicarbon (procedeu fabricare uree) 7, 306
Stibiu (extragere din nămol anodic) 8, 352
Stingere incendii (mijloace uzuale) 6, 345
Stirendivinilbenzen (grad de nitrare copolimeri) 3, 168
Strat de lichid descendent (evaporare leşii) 8, 372
Strat fluidizat 6, 301; 6, 332

Ştiri din întreprinderi 1, 46—47; 4, 236; 6, 350; 7, 340; 10, 519; 11—12, 615

Anticoroziv 7, 340

Color — Bucureşti 4, 236
Colorom — Codlea 4, 236
Combinatul chimic Borzeşti 6, 350; 7, 340; 10, 519
Combinatul chimic Făgăraş 1, 47; 11—12, 615
Combinatul chimic Tîrnăveni 4, 236; 7, 340; 11—12, 615
Combinatul de cauciuc sintetic oraşul Gheorghe Gheorghiu-Dej 4, 236
Combinatul de fibre artificiale Brăila 4, 236
Combinatul de îngrăşăminte azotoase P. Neamţ 7, 340
Combinatul de îngrăşăminte chimice T. Măgurele 4, 236
Combinatul petrochimic Ploieşti 4, 236

Fabrica de antibiotice Iaşi 11—12, 615
Fabrica de cerneluri Aurora 1, 47
Fabrica de coloranţi Getica 4, 236
Fabrica de mase plastice Bucureşti 4, 236

Ipran 6, 350

Sinteza — Oradea 6, 350

Terapia — Cluj 10, 519
Transilvania — Oradea 4, 236

Uzina de acid sulfuric şi superfosfaţi Valea Călugărească 1, 46
Uzina de fibre sintetice — Săvineşti 1, 47
Uzina de metale şi aliaje neferoase 10, 519
Uzina de produse sodice Govora 1, 46; 6, 350
Uzina de produse sodice Ocna Mureş 1, 46

S.U.A. (informaţii economice) 1, 59—60; 2, 123; 3, 184; 4, 244; 6, 363; 7, 327—328; 8, 403—404; 9, 470; 11—12, 617
Substanţe cu activitate antitumorală 4, 200
Substanţe fitofarmaceutice (în amestec cu îngrăşăminte) 11—12, 561
Substanţe fitofarmaceutice (documentare) 1, 56; 3, 180; 9, 467; 10, 529
Substanţe medicamentoase (greutate volumetrică) 10, 517
Substanţe pure (documentare) 1,50; 2, 115; 3, 174; 4, 241; 8, 399; 9, 462; 10, 524; 11—12, 609
Sulfat de calciu (spectre de absorbţie infraroşu) 3, 159
Sulfat de ceriu (la titrări amperometrice) 2, 105
Sulfat de hidrazinoftalazină (dozare) 6, 348; 8, 389
Sulfat de metil *p*-aminofenol (dozare) 6, 339
Sulfatiazol (controlul fabricaţiei) 4, 223
Sulf nativ în minereuri (dozare) 10, 517
Sulfocloracetanilida (dozare acvametrică) 4, 223
Sulfonarea benzenului (fenol) 4, 211
Superfosfat în amestec cu Aldrin 11—12, 561

Tendinţe de dezvoltare în industria chimică 7, 293
Termoliza ureei 9, 429
Termosorbţia (vînzarea licenţei) 1, 58
Timina 4, 203
Tiocianaţi metalici ai dihidrazinoftalazinei 6, 348
p-Tiosemicarbazonbenzochinonaminoguanidina (dozare) 6, 348
Tiosulfat (coloranţi cu grupe) 5, 255
Titrarea biamperometrică (acid hiodezoxicolic) 9, 447
Togo (informaţii economice) 1, 60
Toluen (oxidare la acid benzoic) 4, 215
Torazin 5, 295
Toyo-Koatsu (procedeu uree) 7, 305
Trepanin (la fluide foraj) 1, 28
Trepanin (sol. 4% determinare antispumanţi) 8, 379
Trialchilaluminiu (în procedeul Alfol) 9, 438
Tricloretilenă (analiză cromatografică) 8, 383
Tripolifosfat de sodiu (foto) 1, 61
Turcia (informaţii economice) 4, 244
Turnu Măgurele (Combinatul de îngrăşăminte) 8, 346

Ultraviolet (determinarea gradului de nitrare cu) 3, 168
R. P. Ungară (informaţii economice) 1, 59; 2, 122; 3, 184; 4, 244; 5, 309; 6, 369; 7, 329; 8, 403; 9, 471; 10, 533
Uracil 4, 203
Uree (coloranţi azoici derivaţi de la) 1, 23
Uree (realizarea liniilor de mare capacitate) 7, 303
Uree (termoliză) 9, 429
Ureoformfosforic (îngrăşămînt cu azot lent asimilabil) 7, 291
U.R.S.S. (informaţii economice) 1, 59; 2, 121; 3, 184; 4, 244; 5, 309; 7, 327—329; 8, 403—404; 10, 532; 11—12, 616
Utilaje din industria chimică (estimare cost) 5, 278
Uzina Carbosin Copşa Mică (foto) 4, 222
Uzinele chimice Rîşnov (foto) 4, 220; 6, 346; 9, 427
Uzinele chimice Turda (foto) 4, 192
Uzina de aluminiu Slatina (foto) 10, 509; 9, 407—409
Uzina de detergenţi Dero Ploieşti (foto) 10, 535
Uzina de fibre sintetice Săvineşti 1, 47
Uzina de îngrăşăminte chimice Valea Călugărească 1, 46; 7, 279
Uzina de îngrăşăminte chimice Valea Călugărească (foto) 1, 61
Uzina de îngrăşăminte chimice Valea Călugărească îmbunătăţirea calităţii produselor 10, 473
Uzina de metale şi aliaje neferoase Bucureşti 10, 519
Uzinele de produse sodice Govora (foto) 1, 47; 4, 199, 229
Uzina de produse sodice Ocna Mureş 1, 46
Uzinele ICECHIM (Inst. semiindustrială de antidăunători şi germaniu) 5, 273

Vanadiu (toxicologie) 10, 535
Vasopresina (separare şi purificare) 10, 519
Vidal (procedeu) 4, 246
Vinilici (stabilizarea polimerilor) 11—12, 543
Vînzare de licenţe (informaţii economice) 1, 58

Wolfram (pentru ţinte cu electrozi rapizi) 7, 313

Xilină (dozare) 4, 231

Zinc (extracţie concomitentă cu plumb) 2, 65
Zirconiu (determinare amperometrică) 7, 321

Anunţuri comerciale firme, întreprinderi şi produse

Air liquide 3, 4, 6, 11—12
Ape reziduale 6,11—12
Azochim 3, 4, 6, 7

Blasberg — Solingen 2, 4, 5, 10, 11—12

Carbonex 1, 2
Carbosin 1, 2
Carlo Erba 2, 3
Carl Zeiss — Jena 10
Cartimex 9, 10
Chimimport 2, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11—12
Claudius Peters A. G. Hamburg 6
Colorom — Codlea 1, 2, 3, 8, 9, 10, 11—12
C.C. Borzeşti 1
C.C. Făgăraş 5, 6, 8, 10, 11—12
C.C.M. Baia Mare 2, 4
C.C. Tîrnăveni 5
C.C. Victoria
Combinatul de cauciuc sintetic şi produse petrochimice din oraşul Gheorghe Gheorghiu-Dej 4, 5
C.I.A. Piatra Neamţ 3, 4, 6, 7
Corblin — Paris 1, 5, 7

Danubiana 7
Deutsche Export-und Import-Gesellschaft 3

Eisenwerk Wülfel 4
Exportlemn 4, 5, 8, 11—12
Expoziţia tehnică a R.F.G. — Bucureşti 2, 3, 4

Forschungsinstitut für Impfstoffe Dessau 1, 2
Fractovap (cromatograf) 2

Gallenkamp 9
Grande Paroisse 6, 10, 11—12
Griffin and George Ltd. 9, 10

Hartmann & Braun 4, 6
Heraeus 4
Hoechst 4
Hylase, Hyaluronidase 1, 2

Industrialexport 3, 4, 6, 7, 8, 9, 10, 11—12

Janetzki — Leipzig 3, 4, 10

Krauss Maffei Imperial — R.F.G. 7, 8

Owa — Labor 1, 2

Pfaudler-Werke A.G. — Schwetzingen 4
Polimex 3, 4, 5, 6, 7, 10, 11—12
Porozimetru 3

Quarzlampengesellschaft m.b.H. — Hanau 4

Siemens Halske, Siemens Schukert 4
Societatea poloneză pentru import şi export de maşini 3, 4, 5, 6, 7, 10, 11—12
Sorptomat 3
Standard Messo Duisburg 9, 10

Technico House — London 9
Turospid 4

Uzina de negru de fum Copşa Mică 1, 2
Uzina de anvelope Danubiana 5
Uzina de detergenţi Ploieşti 1, 2, 5, 8
U.I.C. Valea Călugărească 6, 7, 8
Uzina de pompe Bucureşti 4, 5, 6
Uzinele de produse sodice Ocna Mureş 3, 4, 5, 6
Uzina de superfosfaţi şi acid sulfuric Năvodari 1, 2, 10, 11—12
Uzina 9 Mai — Bucureşti 1, 2

Zeiss — Jena 10

MŰSZAKI EGYETEM

REVISTA DE CHIMIE

Cuprins

T. SORIN	1—3	Noua fabrica de carbid de la Combinatul chimic — Tîrnăveni
M. ESAYAN	4—9	Folosirea modelelor în ingineria chimică
S. BENARI, M. MAN, GH. V. POPA şi V. STANA	10—15	Îngrăşăminte lichide cu azot
M. ILIE	16—18	Determinarea aderenţei preparatelor fitofarmaceutice de prăfuit
H. OLEINEK	19—22	Studiul clorurării acidului cianhidric
H. SANIELEVICI şi L. TEODORESCU	23—27	Coloranţi azoici substantivi, derivaţi de uree
T. DOMIDE şi G. COSMA	28—30	Trepanin — o nouă categorie de răşini pentru condiţionarea fluidelor de foraj
O. FREHDEN	31—34	Contribuţii la dozarea exactă şi rapidă a carbonatului şi hidroxidului de sodiu în sodă caustică
M. CONSTANTINESCU, E. VRĂBIESCU, V. ANDREESCU şi M. ZAPAN	35—39	Studiu cinetic asupra efectelor electrice în timpul schimbului de ioni ai unor cationiţi granulari

SCURTE COMUNICĂRI

R. POPESCU şi P. TOMI	40	Analiza prin cromatografie de repartiţie gaz-lichid a produşilor monocloruraţi ai hidrocarburilor C_3
E. BORIARU	40	Determinarea *p*H-metrică a germaniului din deşeurile de la semiconductoare
I. CALAFETEANU, E. DUMITRESCU şi P. GRINŢESCU	41	Determinarea cantitativă a produsului diacetilhexestrol

PROTECŢIA MUNCII

42—43

CRONICĂ

44—46

ŞTIRI DIN INTREPRINDERI

46—47

DOCUMENTARE

48—57

INFORMAŢII ECONOMICE

58—60

CĂRŢI NOI

61

COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. ing. **E. Bratu**, membru corespondent al Academiei R.P.R., Laureat al Premiului de Stat, ing. **A. Diaconescu**, acad. prof. dr. **C. Drăgulescu**, ing. **D. Goidea**, acad. prof. dr. ing. **C.D. Neniţescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **I. V. Nicolescu**, acad. prof. dr. ing. **Cr. Simionescu**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin**, ing. **I. Velea**, prof. dr. ing. **M. Zapan**.

Fotografia de pe coperta I reprezintă instalaţia de acetilenă de la Combinatul chimic—Borzeşti.

The frontcover shows the acetylene plant from the Chemical Works Borzeşti.

Фотоснимок на первой обложке: ацетиленовая установка на Химкомбинате Борзешт.

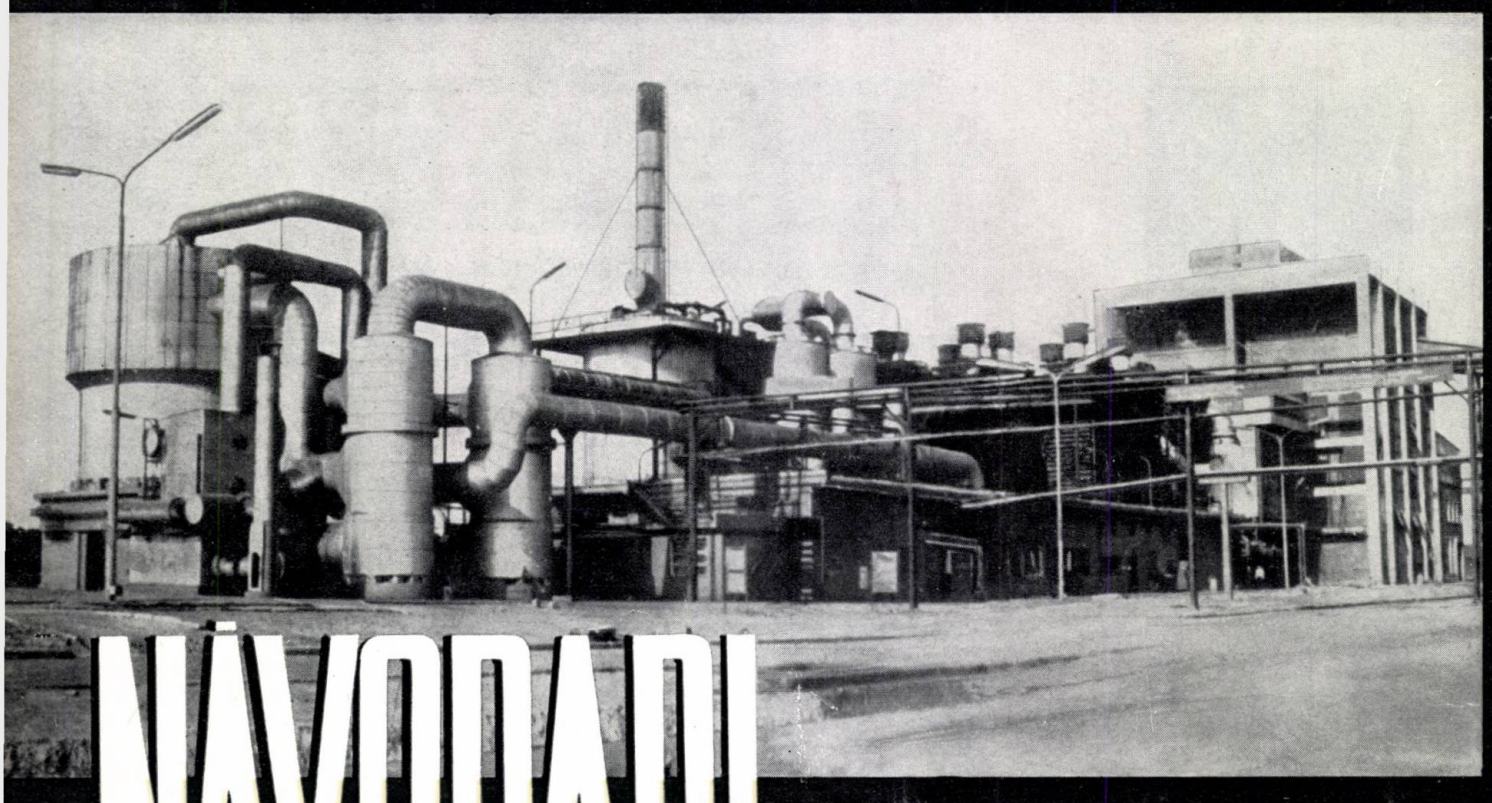
UZINA DE SUPERFOSFAȚI ȘI ACID SULFURIC

NĂVODARI

produce

PENTRU AGRICULTURĂ

SUPERFOSFAT SIMPLU
SUPERFOSFAT GRANULAT



PENTRU INDUSTRIE

ACID SULFURIC
SULFIT DE SODIU
ACID SULFURIC CHIMIC PUR
FLUOROSILICAT DE SODIU
UTILAJ CHIMIC

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR DOKUMENTÁCIÓS OSZTÁLY 1883

Contents

TH. SORIN,
A new carbyde factory at the chemical plant Tîrnăveni 1

M. ESAYAN,
The utilization of models in chemical engineering 4

S. BENARI, M. MAN, GH. POPA and V. STANA,
Liquid N-fertilizers — the carboammoniacates. II. Semi-industrial experiments 10

M. ILIE,
Determining the adherence of pesticide dusts 16

H. OLEINEK,
Studying the chlorination of hydrocyanic acid 19

H. SANIELEVICI and L. TEODORESCU,
Azoic substantive dyestuffs derived from urea 23

T. DOMIDE and G. COSMA,
The trepanins as a new resin category for conditioning the drilling fluids .. 28

O. FREHDEN,
Contributions to the exact and rapid determination of sodium carbonate and hydroxide in caustic soda 31

M. CONSTANTINESCU, E. VRĂBIESCU M. ZAPAN and V. ANDREESCU,
A kinetic study concerning the electrical effects during the ion exchange of some granular cationites 35

BRIEF REPORTS

R. POPESCU and P. TOMI,
The analysis by gas-liquid partition chromatography of the monochlorinated products of C_3 hydrocarbons 40

E. BORIARU,
The *p*H-metric determination of germanium from semiconductor wastes 40

I. CALAFETEANU, E. DUMITRESCU and P. GRINȚESCU,
The quantitative determination of the Diacetylhexastrol 41

LABOUR PROTECTION 42
CHRONICLE 44
DOCUMENTATION 48
ECONOMIC NEWS 58
NEW BOOKS 61

M. Esayan: **The utilization of models in chemical engineering.**

The transposition to another scale of the chemical engineering processes is discussed. The basic notions of the similarity principle are then discussed pointing out the difficulties met with on applying this principle to chemical engineering processes. Some information is then given concerning the way of overcoming these difficulties by using the extrapolation principle, which, though inferior from the theoretical viewpoint to the classical similarity represents a more reliable scale-representation means.

Rev. Chim. **16.** 1, p. 4
D.C. 66. 02. 001. 57. 530. 17

S. Benari, M. Man, Gh. Popa and V. Stana: **Liquid N-fertilizers — the carboammoniacates. II. Semi-industrial experiments.**

Some data are given concerning the obtention of the liquid N-fertilizers of the carboammoniacate type in a semi-industrial plant designed for a production capacity of 3 t/24 hours.

The simultaneous absorption process of ammonia and carbon dioxide accompanied by chemical reactions in the eutectic ammonium nitrate-urea mixture was achieved in a combined absorption apparatus.

The absorption apparatus tested ensures an absorption efficiency of more than 96%, the ammonia and carbon dioxide losses being reducible below 4% under optimum temperature and liquid distribution conditions.

The characteristics of this product are superior to those of solid fertilizers and even to liquid fertilizers of the aqueous ammonia or ammoniacate type.

Rev. Chim. **16.** 1, p. 10
D.C. 631. 841. 001. 6: 66. 071. 7. 002. 5

M. Ilie: **Determining the adherence of pesticide dusts.**

The author studied a method of determining the adherence of pesticide dusts likable to be used for current control purposes. An apparatus of the Görnitz-Zeumer type has been used to study the talcum types produced in our country. The A II-type has been found to be most suitable as standard having an adherence close to 50%. Several series of determinations on different products being performed an average 10% error of the method has been found.

Rev. Chim. **16,** 1, p. 16
D.C. 632. 934: 620. 179. 4

H. Oleinek: **Studying the chlorination of hydrocyanic acid.**

The paper presents the synthesis of chlorcyan by hydrocyanic acid chlorination in aqueous solution with elementary chlorines. After describing the installation and the operating conditions one briefly discusses the reaction mechanism and the main parameters of the synthesis reaction.

The importance of this study consists in the fact that chlorcyan is an intermediate product in the synthesis of some highly efficient herbicides of the *s*-triazine class.

Rev. Chim. **16,** 1, p. 19
D.C. 546. 267: 632. 954

M. Constantinescu, E. Vrăbiescu, V. Andreescu and M. Zapan: **A kinetic study concerning the electrical effects during the ion exchange of some granular cationites.**

The kinetic processes occurring during the ionic exchange of cationites in their water softening action under the influence of electric voltage of 0—90 V continuous and alternating current are analysed by measurements.

The effect of the voltage applied according to the concentration of the solution flowing over the cationite (Wofatite, Amberlite) is compared to the effects obtained with distilled water.

Some electrokinetic aspects and their possible interactions in the apparently simple ion exchange process are also presented.

Rev. Chim. **16,** 1, p. 35
D.C. 661. 183. 123. 2: 537. 36

Содержание

Т. Х. СОРИН,
Новая карбидная фабрика в рамках комбината Тырнавень 1

М. ЭСАЙЯН,
Использование моделей в инженерной химии 4

С. БЕНАРИ, М. МАН, Г. ПОПА и В. СТАНА,
Жидкие азотные удобрения—карбоаммикаты. II. Испытания в полупромышленном масштабе 10

М. ИЛИЕ,
Определение адгезии пестицидных дустов 16

Х. ОЛЕИНЕК,
Изучение хлорирования синильной кислоты 19

Х. САНИЕЛЕВИЧ и Л. ТЕОДОРЕСКУ,
Субстантивные азокрасители производные мочевины 23

Т. ДОМИДЕ и Г. КОСМА,
Трепанин — новый класс смол для обработки буровых жидкостей. 28

О. ФРЕДЕН,
К вопросу точного скоростного определения карбоната и гидрата натрия в каустической соде .. 31

М. КОНСТАНТИНЕСКУ, Е. ВРЭБИЕСКУ, Н. ЗАПАН и В. АНДРЕЕСКУ,
Кинетическое исследование электрических эффектов во время ионообмена ряда гранулированных катионитов 35

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Р. ПОПЕСКУ и П. ТОМИ,
Газо-жидкостный хроматографический распределительный анализ монохлорированных продуктов углеводородов C_3 40

Е. БОРИАРУ,
***p*H-метрическое определение германия в отходах производства полупроводников** 40

И. КАЛАФЕТЯНУ, Е. ДУМИТРЕСКУ и П. ГРИНЦЕСКУ,
Количественное определение препарата диацетилгексестрола 41

ОХРАНА ТРУДА 42
ХРОНИКА 44
ДОКУМЕНТАЦИЯ 48
ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИИ 58
НОВЫЕ КНИГИ 61

М. Эсайян: **Использование моделей в инженерной химии.**

В статье рассматривается изменение масштаба процессов инженерной химии. С этой целью проводится обзор основных понятий принципа тождественности, причем отмечаются трудности, возникающие при применении этого принципа в процессах инженерной химии. Далее указываются возможности устранения возникающих затруднений посредством принципа экстраполирования, который несмотря на его недостатки с теоретической точки зрения по сравнению с классической тождественностью, все же является более целесообразным для изменения масштаба.

Rev. Chim. **16**, 1, p. 4
Д.К. 66.02.001.57.530.17

С. Бенари, М. Ман, Г. Попа и В. Стана: **Жидкие азотные удобрения — карбоаммиакаты. II. Испытания в полупромышленном масштабе.**

Приводятся результаты получения жидких азотных удобрений типа карбоаммиаката на полупромышленной установке, спроектированной для производственной мощности в 3 т/24 ч.

Процесс одновременной абсорбции аммиака и углекислоты, сопровождающийся химическими реакциями в эвтектической смеси азотата аммония и мочевины, осуществлен в комбинированном абсорбционном аппарате.

Испытанный абсорбционный аппарат обеспечивает абсорбцию в размере более 36%, причем потери аммиака и углекислоты могут быть сокращены до менее 4% в оптимальных условиях температуры и распределения жидкостей.

Полученный продукт имеет характеристики, которые качественно превышают характеристики твердых удобрений и даже жидких удобрений типа аммиачной воды или аммиакатов.

Rev. Chim. **16**, 1, p. 10
Д.К. 631.841.001.6:66.071.7.002.5

М. Илие: **Определение адгезии пестицидных дустов.**

Автор исследовал метод определения адгезии пестицидных дустов в целях его применения для контроля этих препаратов. С помощью прибора Герниц — Цеймера, сконструированного по указаниям автора изучены типы производимого в Румынии талька, причем установлено, что тип А II может служить в качестве эталона, обладая адгезией ~ 50%. В результате ряда определений с различными препаратами, было также установлено, что средняя погрешность метода равна 10%.

Rev. Chim. **16**, 1, p. 16
Д.К. 632.934;620.179.4

Х. Олеинек: **Изучение хлорирования синильной кислоты.**

В статье рассматривается синтез хлорциана хлорированием синильной кислоты в водном растворе с элементарным хлором. Кроме установки в которой проведен синтез и способа работы, рассматривается механизм реакции и вкратце описывается исследование основных параметров реакции синтеза.

Эта работа представляет значение в связи с тем, что хлорциан является промежуточным продуктом в синтезе ряда высокоэффективных гербицидов из класса *сим* — триазинов.

Rev. Chim. **16**, 1, p. 19
Д.К. 546.267.632.954

М. Константинеску, Е. Врабиеску, В. Андрееску и М. Запан: **Кинетическое исследование электрических эффектов во время ионообмена ряда гранулированных катионитов.**

В работе с помощью измерений анализируются кинетические процессы, возникающие во время ионообмена катионитов при их воздействии на смягчение воды под влиянием электрического постоянного и переменного тока напряжением в пределах от 0 до 90 в.

Подчеркивается эффект применяемого напряжения в зависимости от концентрации раствора, которым орошается катионит (вофатит, амбелит) путем сравнения эффектов с дистиллированной водой.

В работе в общих чертах рассматривается ряд электрокинетических аспектов, способных взаимодействовать в видимо несложном процессе ионообмена.

Rev. Chim. **16**, 1, p. 35
Д.К. 661.183.123.2:537.36

Inhalt

TH. SORIN,
Eine neue Karbid-Fabrik im chemischen Werk Tîrnăveni 1

M. ESAYAN,
Die Anwendung von Modellen in der chemischen Verfahrenstechnik .. 4

S. BENARI, M. MAN, GH. POPA und V. STANA,
Die Carboammoniakate als flüssige Stickstoff-Düngemittel. II. Halbtechnische Versuche 10

M. ILIE,
Die Bestimmung der Haftfestigkeit von Pflanzenschutz-Stäubemitteln .. 16

H. OLEINEK,
Das Studium der Chlorierung der Blausäure 19

H. SANIELEVICI und L. TEODORESCU,
Substantive Azofarbstoffe auf Basis von Harnstoffderivaten 23

T. DOMIDE und G. COSMA,
Trepanine — eine neue Gruppe von Harzen zur Konditionierung von Bohrflüssigkeiten 28

O. FREHDEN,
Beiträge zur genauen Schnellbestimmung von Natriumcarbonat und Hydroxid im Ätznatron 31

M. CONSTANTINESCU, E. VRĂBIESCU, M. ZAPAN und V. ANDREESCU,
Das kinetische Studium der elektrischen Effekte während des Ionenaustausches von gekörnten Kationiten..... 35

KURZREFERATE

R. POPESCU und P. TOMI,
Die Bestimmung der monochlorierten Produkte der C_3-Kohlenwasserstoffe durch Verteilungschromatographie Gas-flüssig 40

E. BORARIU,
Die pH-metrische Bestimmung von Germanium in den Rückständen der Halbleiterfabrikation 40

I. CALAFETEANU, E. DUMITRESCU und P. GRINȚESCU,
Die quantitative Bestimmung von Diacetylhexastrol 41

ARBEITSSCHUTZ 42
CHRONIK 44
DOKUMENTIERUNG 48
WIRTSCHAFTLICHE INFORMATIONEN .. 58
NEUE BÜCHER 61

M. Esayan: **Die Anwendung von Modellen in der chemischen Verfahrenstechnik.**

Die Arbeit befasst sich mit der Umstellung von chemischen verfahrenstechnischen Prozessen auf andere Masstäbe. Zu diesem Zweck werden die Grundbegriffe des Ähnlichkeitsprinzips überprüft unter Hinweis auf die Schwierigkeiten, die bei der Anwendung dieses Prinzips in der chemischen Verfahrenstechnik vorkommen. Weiter wird gezeigt wie diese Schwierigkeiten ausgeschlossen werden durch Anwendung des Extrapolationsprinzips, welches, obwohl theoretisch weniger bedeutend als die klassische Ähnlichkeit, ein sicheres Mittel zur Massbestimmung darstellt.

Rev. Chim. **16,** 1, S. 4
D.K. 66. 02. 001. 57. 530. 17

S. Benari, M. Man, Gh. Popa und V. Stana: **Die Carboammoniakate als flüssige Stickstoff-Düngemittel. II. Halbtechnische Versuche.**

Es werden die Ergebnisse der Versuche zur Herstellung der flüssigen Stickstoff-Düngemittel vom Carboammoniakat-Typ in einer halbtechnischen Anlage mit einer Leistung von 3 Tonnen/24 Stunden dargelegt.

Der Prozess der gleichzeitigen Absorption von Ammoniak und Kohlendioxid, sowie die chemischen Reaktionen im Eutektikum Ammonsalpeter-Harnstoff, wurden in einem kombinierten Absorptionsapparat durchgeführt. Dieser Apparat liefert eine Ausbeute von über 96% ; die Ammoniak- und Kohlendioxidverluste können bis auf weniger als 4% verringert werden unter Einhaltung der optimalen Temperatur- und Flüssigkeitsverteilungsbedingungen. Das erhaltene Produkt besitzt höhere Qualitätskennzahlen als die festen Düngemittel und sogar als die flüssigen vom Typ Ammoniakwasser oder Ammoniakate.

Rev. Chim. **16,** 1, S. 10
D.K. 631. 841. 001. 6: 66. 071. 7. 002. 5

M. Ilie: **Die Bestimmung der Haftfestigkeit von Pflanzenschutz-Stäubemitteln.**

Der Verfasser untersuchte eine Methode zur Bestimmung der Haftfestigkeit von Pflanzenschutz-Stäubemitteln zwecks Anwendung in der Praxis der Qualitätskontrolle dieser Präparate. Mit Hilfe des Apparates nach Görnitz-Zeumer wurden die verschiedenen inländischen Talksorten geprüft. Es wurde festgestellt, dass der Typ A II als Standard dienen kann, da er eine Haftfestigkeit von ca. 50% aufweist.

Auf Grund mehrerer Bestimmungen von verschiedenen Stäubemitteln, zeigte der Verfasser, dass der Methode ein Fehler von 10% eigen ist.

Rev. Chim. **16,** 1, S. 16
D.K. 632. 934: 620. 179. 4

H. Oleinek: **Das Studium der Chlorierung der Blausäure.**

Im Artikel wird die Synthese des Chlorcyans durch Chlorierung der Blausäure in wässriger Lösung mit elementarem Chlor dargelegt. Es werden die Anlage, die Arbeitsbedingungen, der Reaktionsmechanismus und kurz die wichtigsten Parameter der Grundreaktion beschrieben.

Das Studium ist von Bedeutung, da Chlorcyan als Zwischenprodukt bei der Synthese von hochwirksamen Herbiziden der *s*-Triazinklasse dient.

Rev. Chim. **16,** 1, S. 19
D.K. 546. 267: 632. 954

M. Constantinescu, E. Vrăbiescu, V. Andreescu und M. Zapan: **Das kinetische Studium der elektrischen Effekte während des Ionenaustausches von gekörnten Kationiten.**

Die Verfasser untersuchen die kinetischen Prozesse welche während des Ionenaustausches der Kationiten bei der Wasserenthärtung bei elektrischen Spannungen von 0—90 V (Gleich-und Wechselstrom) vorkommen.

Es wird besonders der Effekt der Spannung in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung die über den Kationiten (Wofatit, Amberlit) fliesst im Vergleich zu destilliertem Wasser hervorgehoben.

Die Arbeit gibt eine Übersicht der elektrokinetischen Aspekte sowie des gegenseitigen Einflusses derselben in dem anscheinend einfachen Prozess des Ionenaustausches.

Rev. Chim. **16,** 1, S. 35
D.K. 661. 183. 123. 2: 537. 36

Sommaire

TH. SORIN,

Une nouvelle fabrique de carbide à l'Usine chimique Tîrnăveni 1

M. ESAYAN,

Emploi des modèles dans le génie chimique 4

S. BENARI, M. MAN, GH. POPA et V. STANA,

Les engrais liquides azotés carboammoniacaux. II. Expérimentation à l'échelle semi-industrielle..... 10

M. ILIE,

Détermination de l'adhérence des produits phyto-pharmaceutiques à pulvériser 16

H. OLEINEK,

Etude de la chloruration de l'acide cyanhydrique 19

H. SANIELEVICI et L. TEODORESCU,

Colorants azoïques substantifs à base de dérivés d'urée 23

T. DOMIDE et G. COSMA,

Trepanin, nouvelle catégorie de résines pour le conditionnement des fluides de forage 28

O. FREHDEN,

Contribution au dosage précis et rapide du carbonate et de l'hydroxyde de sodium dans la soude caustique..... 31

M. CONSTANTINESCO, E. VRĂBIESCO, M. ZAPAN et V. ANDREESCO,

Etude cinétique sur les effets électriques pendant l'échange d'ions de certains échangeurs de cations granulés.. 35

BRÈVES COMMUNICATIONS

R. POPESCU et P. TOMI,

Analyse par chromatographie de partition gaz-liquide des produits monochlorés des hydrocarbures en C_3..... 40

E. BORARIU,

Détermination *p*H-métrique du germanium des déchets des semiconducteurs 40

I. CALAFETEANO, E. DUMITRESCO et P. GRINȚESCO

Dosage qualitatif du produit Diacétylhexastrol 41

SÉCURITÉ DU TRAVAIL..... 42
CHRONIQUE 44
DOCUMENTATION 48
INFORMATIONS ÉCONOMIQUES 58
LIVRES NOUVEAUX 61

M. Esayan: **Emploi des modèles dans le génie chimique.**

Le travail a pour objet la transposition à une autre échelle des processus de génie chimique. A cet effet, on passe en revue les notions de base du principe de la similitude et l'on montre les difficultés auxquelles on se heurte dans l'application de ce principe aux processus de génie chimique. On montre ensuite comment on évite ces difficultés en utilisant le principe de l'extrapolation qui, bien qu'inférieur du point de vue théorique à la similitude classique, représente un moyen plus sûr d'amplifier à l'échelle.

Rev. Chim. **16.** 1, p. 4
C.D. 66.02.001.57.530.17

S. Benari, M. Man, Gh. Popa et V. Stana: **Les engrais liquides azotés carboammoniacaux. II. Expérimentation à l'échelle semi-industrielle.**

On donne les résultats relatifs à l'obtention des engrais liquides azotés du type carboammoniacate, dans une installation semi-industrielle prévue pour une capacité de production de 3 t/24 heures.

Le processus d'absorption simultanée de l'ammoniac et du bioxyde de carbone, accompagné de réactions chimiques dans le mélange eutectique azotate d'ammonium-urée, était réalisé dans un appareil d'absorption combiné.

L'appareil d'absorption utilisé assure un rendement d'absorption de plus de 96%, les pertes en ammoniac et bioxyde de carbone pouvant être réduites au-dessous de 4% dans les conditions optima de température et de distribution du liquide.

A la suite des expériences effectuées, il résulte de plus que le procédé d'obtention des engrais liquides du type carboammoniacate présenté est reproductible et que l'on obtient un produit à caracteristiques supérieures à celles des engrais solides et même à celles des engrais liquides du type de l'eau ammoniacale ou des ammoniacates.

Rev. Chim. **16.** 1, p. 10
C.D. 631. 841. 001. 6: 66. 071. 7. 002. 5

M. Ilie: **Détermination de l'adhérence des produits phyto-pharmaceutiques à pulvériser.**

L'auteur a recherché et étudié une méthode pour déterminer l'adhérence des produits phyto-pharmaceutiques à pulvériser afin de la faire adopter pour vérifier ces produits de façon courante. D'après la littérature, il résulte que l'adhérence d'une poudre à pulvériser se détermine par comparaison avec celle d'un talc étalon, à l'aide de l'appareil Görnitz-Zeumer. Avec cet appareil construit d'après les indications de l'auteur suivant la description donnée par les auteurs, on a étudié les types de talc produits dans le pays et on a établi que le type A II est indiqué comme talc-étalon, son adhérence étant proche de 50%. En effectuant plusieurs séries de déterminations pour divers produits, on a établi, de plus, que l'erreur de la méthode est de 10%.

Rev. Chim. **16.** 1, p. 16
C.D. 632. 934: 620. 179. 4

H. Oleinek: **Etude de la chloruration de l'acide cyanhydrique.**

On présente la synthèse du chlorocyan par chloruration de l'acide cyanhydrique en solution aqueuse avec du chlore élémentaire. Outre l'installation dans laquelle la synthèse est effectuée et le mode de travail, on décrit aussi le mécanisme de réaction et, de façon succinte, l'étude des principaux paramètres de la réaction de synthèse.

Cette étude présente de l'importance par le fait que le chlorocyan est un intermédiaire dans la synthèse de certains herbicides de grande efficacité de la classe des triazines symétriques.

Rev. Chim. **16.** 1, p. 19
C.D. 546. 267: 632.954

M. Constantinesco, E. Vrăbiesco, V. Andreesco et M. Zapan: **Etude cinétique sur les effets électriques pendant l'échange d'ions de certains échangeurs de cations granulés.**

Dans ce travail on analyse par des mesures les processus cinétiques qui apparaissent pendant l'échange ionique des échangeurs de cations, dans leur action d'adoucissement de l'eau sous l'influence de tensions électriques entre 0 et 90 V, courant continu et courant alternatif.

On met en évidence l'effet de la tension appliquée en fonction de la concentration de la solution qui coule sur l'échangeur de cation (Wofatite, Amberlite) en comparaison avec les effets de l'eau distillée.

On explique pourquoi la tension de courant alternatif a de meilleurs effets sur la capacité d'échange que le courant continu.

Le travail présente l'ensemble de certains aspects électrocinétiques qui peuvent avoir une interation dans le processus apparemment simple d'un échange d'ions.

Rev. Chim. **16.** 1, p. 35
C.D. 661. 183. 123. 2: 537. 36

Centenary scientific session

A chemical scientific session was held in Bucharest from 14 to 19 October 1964 to celebrate the centenary of the Bucharest University. A number of 110 papers grouped into five sections i.e. physical chemistry, inorganic chemistry, organic chemistry, analytical chemistry and technological chemistry have been presented.

The following fields were covered by the works presented: electrochemistry, complex combination chemistry, spectral and potentiometric analysis, catalysis and catalysts, natural and synthetic macromolecular combinations, synthetic zeolites and molecular sieves, organic synthesis with applications to the hydrocarbon chemistry, ketones, nitrils, etc.

As concerns the theoretical chemistry papers presented in addition to those from the physical chemistry section, they mainly concerned the structure of bicyclic and tricyclic systems, the liquid–vapour equilibrium in binary systems and between two liquid phases in ternary systems, the photochemical destruction of some polysaccharides, the mechanism of aromatic alkylation, the relations between the physical properties and the activity of solid catalysts, the influence of solvents on the stability of complex combinations, the structure of heterocyclical spiranes.

The works of the session were also attended by foreign scientific personalities. Greeting messages and gifts for the Bucharest University on the occasion of its centenary celebration were received from W. H. Welling, Director of the Higher Education Department of the UNESCO and R. Keyes, Secretary General of the International Association of the Universities, remarkable personalities representing 60 universities from many countries including Prof. I. Petrovski, Rector of the Moscow University, Prof. L. N. Ferrar, Vice-Chancellor of the Oxford University, Prof. P. Zavorotko, delegate of the Kiev University, Prof. Brian Downs, Vice-Chancellor of the Cambridge University, Prof. Th. Ch. Gossen, delegate of the Vienna University, Prof. J. Roche, Rector of the Sorbonne University, prof. A. Swinarski, Rector of the Torun University (Poland), etc.

A new carbide factory

The carbide requirements of our industry are now completely satisfied since a new high-capacity carbide kiln — the 4-th at the Tîrnăveni Chemical Works — has been set working last year.

This new carbide kiln meeting the requirements of world technics as well as its afferent installations have been achieved by the Bucharest Designing Institute for inorganic chemistry and the specialized building enterprises of the Ministry of Oil and Chemistry.

The complexity of the works is emphasized by the following figures:

– built area	17,710 sq m
– metal constructions	1,350 t
– set up equipment	2,825 t
– concretes and reinforced concrete prefabs	14,500 cu m

The basic general conception followed in designing the carbide kiln Nr. 4 was to ensure a unitary technological flowsheet from raw materials to finished products for both the new and previously existing carbide kilns of the Tîrnăveni Works.

The new carbide kiln is supplied with electric curent by a modern transformer delivered by the AEG firm from the German Federal Republic with the following characteristics:

– nominal power	40,000 KVA;
– primary tension	110,000 V;
– secondary tension	110–260 V;
– secondary current	88,800–95,000 A.

The adjustment of the voltage gradients of the transformers is performed under tension and the charge is maintained automatically. The kiln controls the working parameters of the transformer and other afferent installations as well as the electrode regulation are centralized.

The good organization of the building site works and the timely delivery of the equipment contributed to the commissioning of the carbide kiln ahead of schedule. Of the 2,825 tons of equipment more than 2,500 t are produced in Rumania. In this field, a fruitful cooperation between the enterprises "Independenţa" (Sibiu), "Griviţa Roşie" (Bucharest), UPRUC (Făgăraş), „Progresul" (Brăila), the chemical factory from Orăştie and others has to be stressed.

More than 1,400 measuring and control apparatus have been set up and the automation and mechanization schemes meant to improve the technological process have been achieved at a high technical level.

As concerns the raw materials, three kilns capable of supplying CaO of high purity have been designed within the framework of the Works.

The coke, with a maximum ash content of 10% is for the time being imported as well as the anthracite which should have a maximum ash content of 5%.

The preparation and determination of these raw materials are done in the conditioning plant. The lime is crushed at a granulosity of 40–60 mm, after which the crumbs below 3 mm are separated by means of a vibrating screen. Powdered lime is stored separately and turned to good account.

The coke is crushed up to 25 mm by means of a giratory crusher from which it passes into the coke drier where a dried material with maximum 0.7% H_2O is obtained followed by the separation of dust up to 3 mm (used in the metallurgical section of the Works).

Anthracite is used as supplied (6–13 mm granulation) being stored in the anthracite silo.

Below the raw material (lime, coke, anthracite) silos the oscillating feeders and automatic balances are dosing, according to the established recipe, the three types of raw materials on a central conveyor belt, thus forming the charge the carbid kiln is fed with.

In general, the classical proportion is followed: 60–80% lime, 18–30% coke and 10–12% anthracite.

From the raw material conditioning station the prepared charge is transferred to four bunkers located above the carbide kiln. The circuit is automatized so that the preparation and conveyance of raw materials to the stove may be followed from the control cabin.

The kiln is electric with arc and resistance and continuous carbon electrodes of the Söderberg type. The designed power of the kiln is 32 MW. It is fed with charge from two control desks at the feeding platform level and maintained continuously supplied to ensure the preheating of the material according to the electric regime and the carbide flow from the kiln. A gas absorbing and purifying installation avoids the combustion of carbon oxide at the surface of kiln charge thus preventing the formation of high temperatures which would lead to the deterioration of the mechanical equipment of electrodes and to the danger of explosion in contact with the air during kiln exploitation.

As a result of these improvements required by practice, the charge could be raised to 30—31 MW and the designed working indexes have been fulfilled from the first year of activity.

The carbide obtained in the kiln is exhausted through the three outlets situated near each electrode by means of perforating machines produced for the first time in our country.

The carbide flows down the pig iron troughs water-cooled in cooling vats of a 1.3 t capacity mounted on the truck train for ensuring the continuity of flowing.

In the control room of the kiln there are seven panels on which the whole manufacturing process may be followed as well as the acoustic and optical signallings warning any operation faults.

Other aspects which may be followed on the panels located in the control room are: the presence of water in the kiln cooling circuits representing over 7 km of circuits; the working of auxiliary equipment i.e. fans, compressors, pumps, blowers; the hydrogen, oxygen and carbon dioxide contents of the gases aspirated from the kiln through the intermediary of the carbon-oxide controlling and purifying installation, as well as the temperatures in the short network chimney hood.

All these facts prove the high technical level and the advanced automation degree of the plant.

The whole process consisting of crushing, separation by granulation types, automatic weighing and packing is followed from the control room.

It is worth emphasizing the good working of the automatic units for carbide clod packing (Rumanian invention) devised by a workteam of designers from the Bucharest Designing Institute for inorganic chemistry and improved by the contribution of technical staff of the Tîrnăveni Works.

The carbide packing casks are manufactured in a special workroom situated in the close vicinity of the sorting outfit where they are brought by means of roller conveyors. A modern cask painting installations is also designed.

The setting in function of this new industrial complex and the fulfilment of the designed parameters represented the main concern of the whole working staff of the Works.

Consequently, the kiln production amounted to 9.5 t/h in the first year of activity of which 80% is exported. The specific consumption of technological energy was below 3,000 Kwh/t as compared to 3,270 Kwh/t provided in the previous project.

These results oblige the working staff of this sector and of the Tîrnăveni Chemical Works to spare no efforts to fulfil and even exceed the economic efficiency of this industrial complex thus contributing to the accomplishment of the Directives of the III-rd Congress of the Rumanian Workers Party concerning the development and increase of chemical production in our country.

Symposium on ion exchangers

The problems connected with the synthesis, analysis and utilization of ion exchangers have been debated at a Symposium organized by the Victoria Chemical Works (November 12—14, 1964).

The presentation of the program of the Symposium by the General Director of the Works has been followed by the lecture of the papers in which the ion exchangers produced by the Victoria Chemical Works were described and analytically compared with similar foreign products.

The behaviour of these products has been appreciated in some papers by means of an original method, never mentioned in the relevant world literature consisting in the recording of the electric potential of the cationite developing in the ion exchange process. The effects of the application of electric tensions on cations, during the water softening process have also been studied.

Representatives of the textile, pulp, sulphuric acid, thermoenergetic equipment industries, etc. discussed the achievements so far obtained and possibilities of eliminating some drawbacks due to the presence of hard waters by means of indigenous ion exchangers.

Several papers dealt with the utilization of ionites to eliminate the phenol from some residual waters.

During the second day of the Symposium, the scientific research workers from the Victoria Chemical Works reported on the achievements and prospective developments of the indigenous ion exchanger production as well as on the preparation methods of styrene-divinylbenzene copolymers as strong anionite, weak cationite, dependence of the swelling, sulphonation coefficients, etc.

The Victoria Chemical Works produces at present the following ion exchangers: the strongly acid cationites Vionit CS-1 and CS-2, the slightly acid cationite Vionit CC-1 and the strongly basic anionite Vionit AT—1.

Delegates of the Chemical Research Institute reported on the slightly basic anion exchangers obtained by the nitration and reduction of the styrene-divinylbenzene copolymers. Other papers concerned the strongly basic ion exchangers obtained by chlormethylation with paraformaldehyde and hydrochloric acid followed by amination.

The use of ion exchangers to remove the pyrogenous and hypotensive substances in antibiotics as well as streptomycin sorption on ion exchangers according to new methods has been reported by research workers from an antibiotics factory.

Particularly interesting was the report on the cationite action on human organism when Ca^{2+} and Mg^{2+} ions exceeding the normal metabolism are absorbed. This helps eliminating the rheumatic-like and spondylosis pains.

The last reports of the Symposium concerned the introduction of indigenous ion exchangers in carrying out radioactive tracer operations in the oil industry.

The works of the Symposium were held at a high scientific level and were followed with deep interest. The discussions which took place on this occasion represented a fruitful exchange of information and experience as well as a good opportunity of extending the future cooperation between the participants.

Юбилейная научная сессия

В связи с празднованием 100-летия Бухарестского университета, состоявшемся между 14—19 октября 1964 года, была проведена юбилейная научная сессия по химии. На этой сессии были представлены 110 работ, сгруппированных по 5 отделам: физическая химия, неорганическая химия, органическая химия, аналитическая химия и технологическая химия.

В представленных работах разбирались следующие вопросы: химическая кинетика и термодинамика; электрохимия; химия комплексных соединений; спектральный и потенциометрический анализ; исследования в области катализа и катализаторов; нефтемихия; естественные и синтетические высокомолекулярные соединения; синтетические цеолиты и молекулярные сита; органический синтез применительно к химии углеводородов, кетонов, нитрилов и др.

В области теоретической химии, наряду с работами секции физической химии, были представлены труды относительно структуры би- и трициклических систем, равновесия жидкость-пар в бинарных системах, а также между двумя жидкими фазами в тройных системах; фотохимическая деструкция ряда полисахаридов; механизм ароматического алкилирования; соотношение между физическими свойствами и активностью твердых катализаторов; влияние растворителя на устойчивость комплексных соединений; структура гетероциклических спиранов.

В работах сессии приняли участие также зарубежные ученые. Приветственные послания и подарки Бухарестскому Университету по случаю его столетия были вручены В. Х. Веллингом, директором департамента высшего образования при УНЕСКО и Р. Кейсом, генеральным секретарем Международной ассоциации университетов, видными научными деятелями, представлявшими 60 университетов ряда стран мира, в том числе — акад. проф. И. Петровский, ректор Московского университета, проф. Л. Н. Феррар, вице-канцлер Оксфордского университета, проф. П. Заворотько, делегат Киевского университета, проф. Бриан Даунс, вице-канцлер Кэмбриджского университета, проф. П. Ч. Госсен, делегат Венского университета, проф. Ж. Рош, ректор Сорбонского университета в Париже, проф. А. Свинарский, ректор Торунского университета в Польше и др.

Новая карбидная фабрика

В настоящее время выпускаемое количество карбида полностью удовлетворяет потребности нашей промышленности. Увеличение производства было достигнуто за счет вступления в строй в течение прошлого года новой высокомощной карбидной печи, — четвертой на Химическом комбинате Тырнэвень.

Сооружение новой карбидной печи на уровне мировой техники, а также вспомогательных установок, является результатом творческого труда конструкторов Бухарестского проектного института по неорганической химии, а также деятельности, развернутой специализированными строительно-монтажными предприятиями Министерства нефтяной и химической промышленности.

Комплексность работ отражается в следующих цифрах:

— застроеннная площадь	17 710 м²
— металлические конструкции	1 350 т
— установленное оборудование	2 825 т
— бетон и железобетонные сборные конструкции	14 500 шт.

Общей концепцией, заложенной в основу проекта комплекса четвертой карбидной печи явилось обеспечение равномерного технологического потока, от сырья вплоть до конечного продукта, как в отношении новой печи, так и в отношении остальных трех имеющихся на комбинате карбидных печей.

Питание электроэнергией новой карбидной печи осуществляется с помощью современного трансформатора, поставленного фирмой А.Э.Г. из ФРГ, со следующей характеристикой:

— номинальная мощность	40 000 ква
— напряжение на первичной обмотке	110 000 в
— напряжение на вторичной обмотке	110—262 в
— ток во вторичной обмотке	88 800—95 000 а

Регулировка ступеней напряжения трансформатора производится под напряжением, причем поддержание нагрузки осуществляется автоматически. Управление печью, параметрами работы трансформатора, регулировка электродов и наблюдение за работой остальных вспомогательных установок электропечи осуществляется централизовано.

Отличная организация строительной площадки и своевременное обеспечение оборудованием, позволили ввести в строй новую карбидную печь до установленного срока, причем следует отметить, что из 2825 т оборудования, более 2500 т были изготовлены в стране. В этой связи необходимо подчеркнуть сотрудничество с предприятиями: «Индепенденца» — Сибиу, «Гривица Рошие» — Бухарест, УПРУК — Фэгэраш, «Прогресул» — Брэила, Химическая фабрика в Орэштие и др.

Было смонтировано более 1400 контрольно-измерительных приборов в рамках комплекса четвертой карбидной печи, причем разработаны схемы автоматизации и механизации, необходимые для технологического усовершенствования производственного процесса на высоком техническом уровне.

Что касается сырья, для извести на комбинате предусмотрены 3 печи, которые могут поставлять CaO высокой чистоты.

Пока кокс с предельным 10% содержанием золы обеспечивается посредством импорта, также как и антрацит, зольность которого не должна превышать 5%.

Подготовка и дозировка этих видов сырья осуществляется на кондиционирующей установке. Известь раздробляется до зернистости в 40—60 мм, после чего мелочь размером менее 3 мм отделяется с помощью вибрационных сит. Известковая пыль хранится отдельно для последующего использования.

Кокс раздробляется до зернистости размером в 25 мм с помощью вращательной дробилки, из которой он поступает в коксовую сушилку, где высушивается до предельного содержания воды в 0,7%, после чего следует отделение пыли зернистостью до 3 мм (используемой металлургическим цехом комбината).

Антрацит используется в той форме, в которой он получается (зернистость 6—13 мм), причем он хранится в антрацитном силосе.

Расположенные под сырьевыми силосами (известь, кокс, антрацит) вибрационные питатели и автоматические весы дозируют соответственно установленному рецепту все три упомянутые вида сырья на центральный конвейер, образуя шихту, поступающую в карбидную печь.

В основном, для производства карбида соблюдается классическое соотношение: 60—62% извести, 18—30% кокса, 10—12% антрацита.

Со станций для кондиционирования сырья, подготовленная шихта поступает в 4 бункера, расположенных выше уровня карбидной печи. Цикл автоматизирован с таким расчетом, чтобы из кабины управления можно было наблюдать за процессом подготовки и транспортировки сырья в печь.

Печь — электродугового типа с сопротивлением, с непрерывными угольными электродами типа Седерберга. Запроектированная мощность печи составляет 32 мегаватт; печь питается шихтой с двух пультов управления, на уровне

питательной площадки, причем питание осуществляется непрерывно для обеспечения подогрева материала, в зависимости от электрического режима и по мере выхода карбида из печи. Абсорбционно-очистительная установка для топочных газов препятствует сжиганию окиси углерода на поверхности шихты в печи, не допуская таким образом повышение температуры, поскольку это могло бы повести к разрушению механического оборудования электродов, а также вызвать опасность взрыва в контакте с воздухом в процессе эксплуатации печи. Благодаря этим усовершенствованиям, внесенным опытом работы, удалось повысить нагрузку печи до 30—31 мегаватт, в связи с чем уже в течение первого года были достигнуты запроектированные показатели работы.

Полученный в печи карбид стекает через 3 летки, размещенные на уровне каждого электрода, с помощью пробивных и шуровочных машин, запроектированных и осуществленных впервые в нашей стране. Карбид вытекает в чугунные желоба, охлаждаемые водой в охладительных ванных емкостью в 1,3 т, установленных на составе вагонеток для обеспечения непрерывного стока.

В кабине управления печью установлены семь щитов, на которых можно наблюдать за всем производственным процессом печи, причем акустическая и оптическая сигнализация сообщает о любом нарушении в работе.

С помощью остальных установленных в кабине управления щитов, можно следить за наличием воды в охладительной системе печи, общее протяжение которых превышает 7 км трубопроводов, за температурой охлаждающей воды в основных потоках, за работой вспомогательного оборудования — вентиляторов, компрессоров, насосов и воздуходувок. Там же расположен щит газоанализаторов для наблюдения за содержанием водорода, кислорода и углекислоты в газах высасываемых из печи с помощью абсорбционно-очистительной установки для углекислоты, а также щит температур в печи — вытяжной зонт.

Все вышеописанные установки отражают высокий уровень оборудования и значительную степень автоматизации.

Весь процесс дробления, классификации по типам зернистости, взвешивания и автоматической расфасовки наблюдается из кабин управления установкой. В связи с этой установкой следует отметить отличную работу автоматических агрегатов для расфасовки кускового карбида — румынское изобретение, разработанное коллективом конструкторов Бухарестского института ИПРАН и усовершенствованное в результате сотрудничества с инженерно-техническими работниками комбината.

Барабаны для расфасовки карбида изготовляются в специальной мастерской, размещенной в непосредственной близости от сортировочной установки. Барабаны поступают на расфасовку с помощью рольгангов. Одновременно предусмотрена также современная установка для окраски барабанов.

Введение в строй этого нового промышленного комплекса и достижение запроектированных параметров находились в центре внимания всего коллектива работников комбината.

Так, уже после 1 года работы, производительность печи достигла 9,5 тонн/час. 80% выпускаемой продукции идет на экспорт.

Удельный расход технологической энергии не превышает 3000 квч/т по сравнению с 3270 квч/т, предусмотренных проектным заданием.

Достигнутые успехи обязывают коллектив трудящихся этого сектора и всего комбината приложить еще больше усилий для достижения и превышения экономической эффективности капиталовложений в этот промышленный комплекс, содействуя таким образом претворению в жизнь Директив III Съезда Румынской рабочей партии относительно развития и роста химической продукции в нашей стране.

Симпозиум по вопросу ионообменников

12—14 ноября 1964 г.

Химический комбинат Виктория организовал симпозиум, на котором рассматривались и обсуждались вопросы связанные со синтезом, анализом и применением ионообменников. В симпозиуме приняло участие большое число специалистов-производственников, сотрудников научно-исследовательских институтов и высших учебных заведений страны.

После изложения программы симпозиума директором комбината, были зачитаны предусмотренные программой работы. Ряд исследователей отметил изготовленные химическим комбинатом «Виктория» ионообменники, проведя их аналитическое сравнение с аналогичными зарубежными продуктами.

В некоторых работах, для оценки поведения этих продуктов в качестве метода была использована регистрация собственного электрического потенциала катионита, возникающего в процессе ионообмена. Этот метод является оригинальным, поскольку до настоящего времени он еще не был опубликован в мировой литературе. Кроме того, были изучены эффекты применения электрического тока на катионы во время процесса смягчения воды.

Со стороны делегатов текстильной, целлюлезной, сернокислотной промышленности, а также делегатов предприятий изготовляющих термоэнергетические и другие установки, были отмечены достижения и возможности устранения многочисленных неполадок, возникающих вследствие наличия жесткой воды в соответствующих технологических процессах, посредством использования отечественных ионообменников.

Вместе с тем, были представлены работы применительно к использованию ионитов для удаления фенола из ряда сточных вод.

На второй день работы симпозиума, научные сотрудники химического комбината «Виктория» представили доклады относительно достижений и перспектив развития отечественного производства ионообменников, методов приготовления стирол-дивинилбензольных сополимеров, как например, сильного анионита, слабого катионита, зависимость коэффициента вспучивания, сульфонирования и др.

В настоящее время химический комбинат «Виктория» производит следующие ионообменники: Вионит КС-1 и КС-2, сильные кислые катиониты, слабокислый катионит Вионит СС-1 и сильный основной анионит Вионит АТ-1.

От Химического научно-исследовательского института были представлены сообщения относительно слабо основных анионообменников, полученных путем нитрирования и восстановления стирол-дивинилбензольных сополимеров. Другие работы касались сильно основных ионообменников, полученных хлорметилированием параформалдегидом и соляной кислотой с последующим аминированием.

Применение ионообменников для удаления пирогенных и гипотензивных веществ из антибиотиков, а также сорбция стрептомицина на ионообменниках по новым методам — явились предметом сообщения, изложенного исследователями румынской фабрики антибиотиков.

Особое внимание привлекло сообщение о действии катионитов на человеческий организм, при котором абсорбируются ионы Ca^{++} и Mg^{++}, превышающие нормальный обмен веществ. Таким образом устраняются боли, наблюдающиеся при ревматизме и спондилозах.

Применение ионообменников местного происхождения при операциях проводимых с радиоактивными индикаторами в нефтяной промышленности явилось последним представленным на симпозиуме сообщением.

Работы симпозиума были проведены на высоком научном уровне, причем им был уделен весьма большой интерес.

Состоявшиеся прения в значительной мере содействовали обмену информацией и опытом и явились предпосылкой для дальнейшего сотрудничества между участниками симпозиума.

T. Sorin

NOUA FABRICĂ DE CARBID DE LA COMBINATUL CHIMIC-TÎRNĂVENI

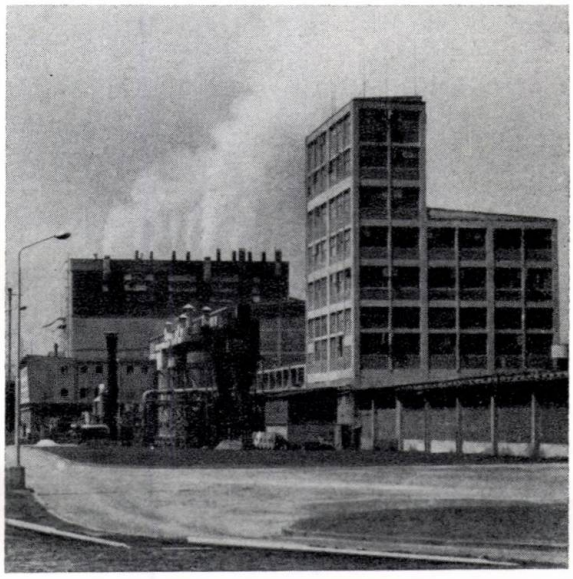


Fig. 1 Vedere de ansamblu a complexului cuptorului IV de carbid.

Carbidul se fabrică în ţara noastră la Tîrnăveni încă din preajma primului război mondial. Fabricaţia carbidului se făcea în două cuptoare electrice care totalizau circa 9 MW. Cuptoarele trifazice funcţionau discontinuu cu electrozi amorfi, folosind ca agent reducător mangalul de bocşă rezultat din bocşeriile din podişul Transilvaniei, iar varul folosit era adus în vagoane de la întreprinderile din regiune.

Aceste cuptoare aveau un grad redus de mecanizare, multe operaţii făcîndu-se manual în condiţii grele de muncă.

Energia electrică necesară era furnizată de o termocentrală instalată chiar în incinta combinatului.

Cele două cuptoare erau exploatate neraţional de către fosta societate « Nitrogen », în marea majoritate a timpului funcţionînd sub capacitatea lor de producţie, alteori în perioade lungi de timp erau oprite complet datorită diverselor situaţii conjuncturale în legătură cu preţul carbidului.

La mijlocul deceniului trecut, faţă de dezvoltarea mereu crescîndă a economiei naţionale şi în special a construcţiei de maşini şi faţă de necesitatea prezenţei ţării noastre cu mărfuri de calitate la export, s-a construit tot la Tîrnăveni o nouă unitate pentru fabricarea carbidului (cuptorul III). Această nouă unitate înzestrată cu un cuptor de 12 500 kVA şi cu depozite de materii prime noi a adus în acelaşi timp îmbunătăţiri substanţiale şi în alimentarea cu materii prime a celor două cuptoare vechi, cînd s-au luat o serie de măsuri care au dus la mărirea capacităţilor de producţie, creşterea productivităţii muncii, îmbunătăţirea condiţiilor de lucru. Astfel, înlocuirea electrozilor amorfi de la cuptorul I cu electrozi cu autocoacere continuă, înlocuirea transformatoarelor monofazice cu un transformator trifazic de 12 500 kVA executat de uzinele « Electroputere », schimbarea sistemului de alimentare cu energie electrică de joasă tensiune la ambele cuptoare vechi, centralizarea comenzilor electrozilor cuptoarelor, mecanizarea alimentării materiilor prime, mecanizarea operaţiilor la colectarea carbidului scurs sînt numai o parte dintre măsurile care au dus la schimbări radicale în exploatarea cuptoarelor existente. Ca urmare a exploatării la capacitate maximă a cuptorului III şi ridicării capacităţilor de producţie la cuptorul I şi II s-a ajuns ca în anul 1962 să se fabrice 65 000 t carbid faţă de 24 000 t fabricate în anul 1955.

Dezvoltarea economiei noastre naţionale şi dezvoltarea comerţului nostru exterior au impus construirea unei noi unităţi pentru fabricarea carbidului, care să satisfacă, cel puţin pentru o perioadă, noile necesităţi. Realizarea noului cuptor de carbid şi a instalaţiilor-anexe constituie rezultatul muncii de concepţie a proiectanţilor din cadrul IPRAN, Bucureşti şi a activităţii desfăşurate de întreprinderile de construcţii şi montaj specializate ale M.I.P.C. Complexitatea acestor lucrări se evidenţiază în următoarele cifre:

— suprafaţă construită	17 710 m²
— construcţii metalice	1 350 t
— utilaje montate	2 825 t
— betoane şi prefabricate din beton armat	14 500 m³

Această nouă unitate amplasată tot la Combinatul chimic — Tîrnăveni este dotată cu un cuptor electric trifazic de 40 MVA. La noua unitate (cuptorul IV), independent de vechile cuptoare, s-au introdus o serie de perfecţionări şi modernizări în vederea scăderii preţului de cost şi a îmbunătăţirii condiţiilor de lucru.

Cuptorul IV este de tipul cuptoarelor electrice cu arc şi rezistenţă, cu electrozi de cărbune continui tip Söderberg, cu putere proiectată de 32 MW.

Cuptorul IV de carbid este deservit de un transformator modern livrat de firma A.E.G. din R.F.G. cu următoarele caracteristici:

— putere nominală	40 000 kVA
— tensiune la primar	110 000 V
— tensiune la secundar	110—260 V
— curent la secundar	88 800—95 000 A

Fig. 2. Vedere din hala de răcire a carbidului la cuptorul IV de carbid.

Reglarea treptelor de tensiune ale transformatorului se face sub tensiune, menţinerea sarcinii se face automat. Comenzile cuptorului, parametrii de funcţionare ai transformatorului, reglarea electrozilor, urmărirea funcţionării celorlalte instalaţii aferente cuptorului electric se fac centralizat. În cabina de comandă a cuptorului sînt montate panouri la care se poate urmări şi înregistra în afară de regimul electric şi reglarea electrozilor. Sistemul de anclanşare-declanşare a cuptorului cu legătură directă la staţia de 110 kW şi releele de protecţie care decuplează automat transformatorul la ivirea unor defecţiuni în funcţionarea lui, cum ar fi: creşterea temperaturii uleiului la transformator, lipsa apei de răcire, apariţia gazelor la transformator, suprasarcină la transformatorul pentru arderea gurilor de scurgere, arderea siguranţei de 20 kW etc.

La alte panouri se pot urmări prezenţa şi temperatura apei în circuitele de răcire ale cuptorului care reprezintă un traseu de peste 7 km de conducte, funcţionarea utilajelor auxiliare, ca ventilatoare, compresoare, pompe, gazanalizatoarele pentru urmărirea conţinutului de hidrogen, oxigen, oxid şi bioxid de carbon în gazele aspirate din cuptor.

Alimentarea cuptorului cu şarjă se face complet mecanizat şi este condusă de la distanţă de la două pupitre de comandă la nivelul platformei de alimentare. Aproximativ 2 000 m³ oxid de carbon sînt captaţi din cuptor cu ajutorul unor pîlnii speciale introduse chiar în şarja de material din cuptor. Aceste gaze urmează a fi folosite drept combustibil pentru uscarea materiilor prime.

Absorbirea şi purificarea gazelor din cuptor evită arderea oxidului de carbon la suprafaţa şarjei din cuptor şi deci se înlătură formarea temperaturilor ridicate care ar duce atît la deteriorarea echipamentului mecanic al electrozilor cît şi la pericolul de explozie în contact cu aerul, în decursul exploatării cuptorului.

În urma acestor îmbunătăţiri dictate de practica funcţionării s-a reuşit să se ridice sarcina la cuptor la 30—31 MW.

Curăţarea oxidului de carbon de praful antrenat din şarjă a fost rezolvată cu succes de către inginerii proiectanţi şi tehnicienii combinatului prin introducerea spălătoarelor tip Venturi, eliminîndu-se astfel spălătoarele tip Theissen care, pe lîngă consumul ridicat de energie electrică, îngreuiază buna exploatare a instalaţiei de purificare a gazelor.

Colectarea carbidului scurs prin cele trei guri de scurgere se face cu ajutorul maşinilor de străpuns proiectate şi realizate pentru prima dată în ţara noastră. Carbidul se scurge pe jgheaburi de fontă, răcite cu apă în cuve de răcire de 1,3 t capacitate, montate pe tren de vagoneţi complet mecanizat, cuvele vagoneţilor fiind manevrate cu ajutorul unui pod rulant.

Concasarea carbidului se face cu ajutorul unui concasor giratoriu de mare capacitate (2 000 kg carbid de circa 400°C/min). Acest nou sistem de concasare a carbidului faţă de concasoarele cu fălci folosite pînă acum, pe lîngă faptul că dă un procent redus de carbid mărunt sub 2 mm, permite concasarea carbidului fierbinte, deci reducerea pierderilor de acetilenă din carbidul scurs ce staţionează în hala pentru răcire.

Datorită unui sistem corespunzător de răcire a carbidului după concasare (tunel de răcire cu transportor metalic) şi la această fază se reduc pierderile de acetilenă faţă de sistemul clasic de transport al carbidului la staţia de sortare.

La staţia de sortare şi ambalare a carbidului s-a aplicat un nou sistem de ambalare în butoaie. Acest nou sistem — brevet R.P.R.—este conceput de către Institutul de proiectări anorganice şi permite ambalarea carbidului pe sorturi, practic fără intervenţie umană.

Cuptorul IV de carbid are un atelier separat pentru fabricarea şi vopsirea butoaielor necesare ambalării carbidului. Noua unitate de carbid a impus şi construcţia în imediata vecinătate a cuptorului a unor cuptoare pentru fabricarea varului, în acest mod fiind posibilă folosirea — la cuptorul IV de carbid ca şi la cele vechi — a varului proaspăt cu un conţinut ridicat de CaO. Paralel, în depozitele existente s-au adus îmbunătăţiri substanţiale pregătirii materiilor prime care se folosesc la toate cuptoarele de carbid. Astfel, uscarea cocsului şi antracitului într-un uscător rotativ

reduce apa din aceste materiale, cu conținut în carbon, de la 8—10% la maximum 1%.

Sitarea în continuare a acestor materii prime — ca și a varului — și alcătuirea șarjei mecanizat chiar în depozit (și nu la cuptor cum era în sistemul vechi) au adus îmbunătățiri în funcționarea cuptoarelor de carbid și în reducerea consumului specific de materii prime.

Concepția generală care a stat la baza proiectului complexului cuptor IV carbid a fost asigurarea unui flux tehnologic unitar de la materia primă și pînă la produsul finit atît pentru cuptorul nou cît și pentru cele trei cuptoare de carbid existente în cadrul combinatului.

Buna organizare de șantier și asigurarea în timp util a utilajelor au făcut posibile darea în exploatare a noului cuptor de carbid înainte de termenul fixat, iar din cele 2 825 t utilaje, peste 2 500 t au fost realizate în țară.

Au fost montate peste 1 400 de aparate de măsură și control în cadrul complexului cuptor IV carbid, realizîndu-se scheme de automatizare și mecanizare necesare îmbunătățirii tehnologice a procesului de producție la un nivel tehnic ridicat.

Față de noile aspecte tehnice de la cuptorul IV de carbid și față de îmbunătățirile aduse la pregătirea materiilor prime la acest cuptor se prevăd prin proiect indici cu mult îmbunătățiți:

— Productivitatea muncii crește cu 110% față de cuptoarele vechi.

— Prețul de cost reprezintă 83% din prețul de cost al carbidului la cuptoarele vechi.

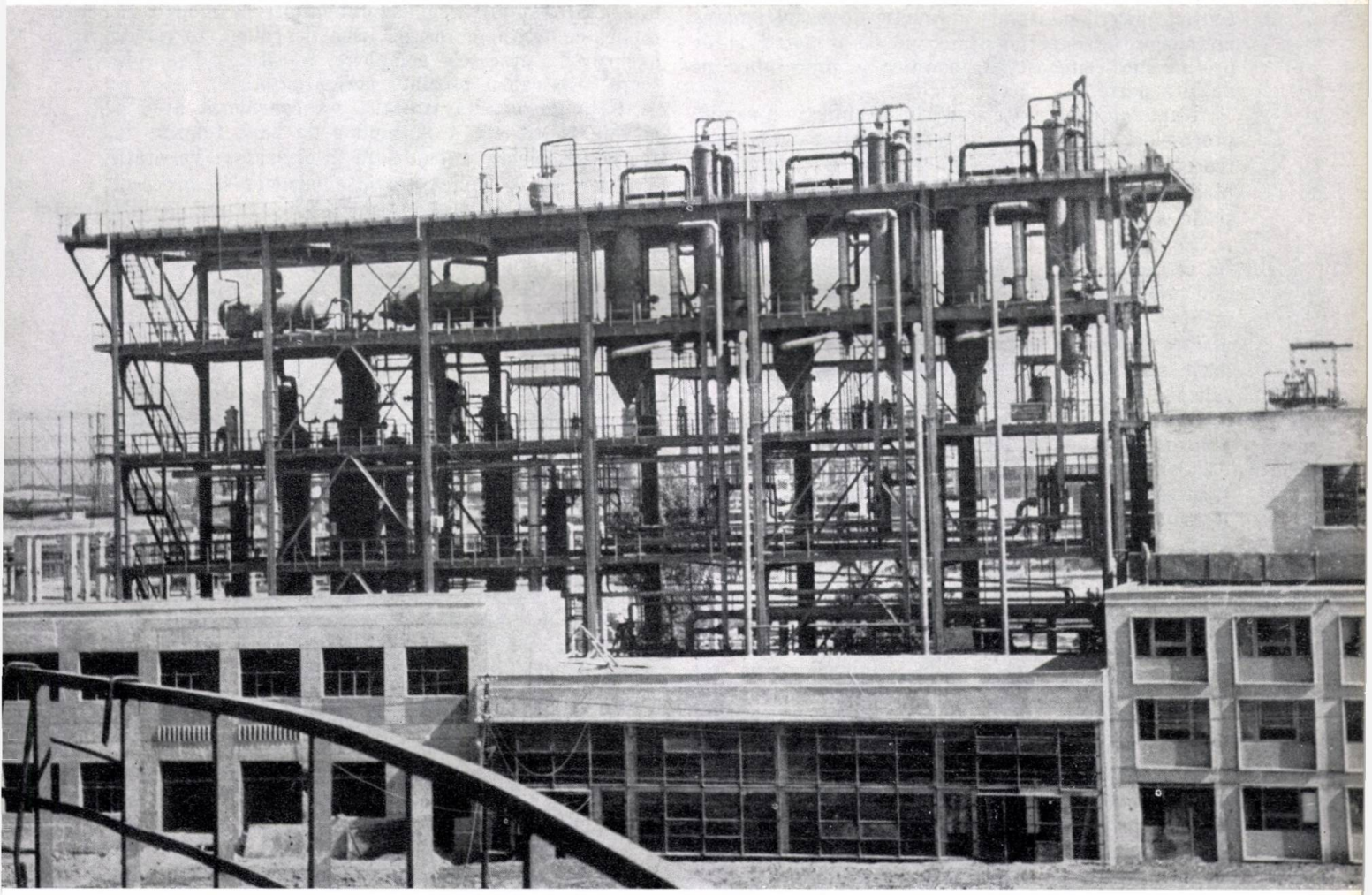
— Investiția specifică este 59% din investiția specifică la cuptoarele vechi.

Trebuie remarcat, de asemenea, faptul că noua concepție în proiectarea cuptorului IV de carbid a dus la îmbunătățiri substanțiale în condițiile de muncă ale operatorilor care deservesc acest complex.

Deși cuptorul IV de carbid funcționează numai de un an, colectivul de muncă, fără o experiență deosebită în proiectarea și exploatarea unor cuptoare de mare capacitate ca acesta, a reușit să asigure funcționarea cuptorului în bune condiții, ajungîndu-se în mod curent la 30—31 MW, iar producția a ajuns la 9,5 t/h, din care 80% este livrată la export. Consumul specific de energie tehnologică s-a realizat sub 3 000 kWh/t, față de 3 270 kWh/t prevăzut în sarcina de proiectare.

Ridicarea în continuare a puterii cuptorului va pune noi probleme legate în special de capacitatea de evacuare a gazelor efluente cît și de unele părți constructive ale cuptorului propriu-zis. Aceste probleme stau în fața colectivelor noastre de muncă și urmează a fi eliminate sistematic în perioada următoare.

Combinatul chimic — Craiova. Fabrica de butanol.



Mariana Esayan

FOLOSIREA MODELELOR ÎN INGINERIA CHIMICĂ

În ultimul timp, în literatura de specialitate a ingineriei chimice s-a dezbătut mult problema oportunității stației-pilot ca treaptă intermediară în procesul de punere la punct a unei tehnologii noi de fabricație. În mod obișnuit, hotărîrea de a omite sau nu stația-pilot se ia punînd în balanță economiile de bani și de timp pe care le aduce omiterea pilotului, în opoziție cu riscurile economice pe care le presupune transpunerea directă la scară mare a procesului de laborator. Balanța înclină pro sau contra omiterii pilotului, în funcție de perfecționarea metodelor de experimentare, pe de o parte, și de profunzimea cunoașterii teoretice a procesului, pe de altă parte.

Numeroasele tratate scrise în ultimul timp asupra proceselor unitare și aprofundarea cunoștințelor teoretice cu privire la acestea explică tendința de pînă acum de a merge mai mult pe linia calculului și de a renunța la experimentare.

Se pare, însă, că această linie este pe cale să fie abandonată și că în etapa următoare se va da mai multă atenție elaborării unor tehnici experimentale perfecționate, care să fie capabile să furnizeze repede și cu costuri reduse date mai sigure decît cele obținute prin calcul, din corelații generalizate.

Primul pas pe această cale de dezvoltare a fost aplicarea metodelor statistice în ingineria chimică. Al doilea pas este aplicarea teoriei modelelor la transpunerea la altă scară a proceselor chimice. Această metodă permite efectuarea unor salturi mai mari, ducînd deci la piloți mai mici și mai ieftini și la rezultate mai sigure.

S-ar putea ca aceste două tehnici experimentale, analiza statistică și teoria modelelor, să stăvilească tendința de înlocuire a piloților prin dimensionări pe baze de calcul sau chiar să determine apariția unei tendințe opuse de folosire a unor modele mici și ușor de confecționat pentru determinarea exactă a parametrilor care în prezent se aproximează prin calcul. Alt factor care militează de multe ori împotriva desființării stațiilor-pilot este necesitatea de a produce cantități mai importante dintr-un produs chimic nou, pentru a i se putea explora domeniile de utilizare și a fi prezentat consumatorilor.

Este semnificativ faptul că, în timp ce în ultimii ani a existat o tendință de a restrînge sau chiar de a omite stația-pilot în dezvoltarea unui proces tehnologic nou, în prezent se observă o tendință opusă de utilizare mereu crescîndă a modelelor atît ca mijloc de a furniza date pentru transpunerea proceselor de laborator la scară industrială cît și pentru a prezice efectele schimbării condițiilor de operare în unități industriale existente.

Trebuie precizat că afirmațiile făcute mai sus în legătură cu preferarea experimentării pe modele în raport cu extrapolarea pe bază de calcul, se referă exclusiv la procesele complexe, a căror ridicare la scară prin calcul prezintă nesiguranță.

Față de această situație, s-a considerat utilă o trecere în revistă a noțiunilor de bază folosite în teoria modelelor. Într-o notă ulterioară se va arăta modul cum se aplică teoria modelelor la procesul de amestecare la care această tehnică experimentală s-a dovedit în mod special valoroasă din punctul de vedere al proiectării și al precizării performanței aparatelor de amestecare.

Stații-pilot și modele

Mărirea sau micșorarea la scară a unui proces fizic sau chimic este de obicei însoțită de apariția unor efecte neprevăzute care ridică probleme tehnice dificile.

În ingineria chimică schimbarea de scară se face în ambele sensuri:

— de la mic la mare, în cursul punerii la punct a unui proces tehnologic nou, cînd se transpun încercările de laborator la o scară mai mare;

— de la mare la mic, în cursul exploatării unui proces tehnologic existent, cînd se micșorează la scară o parte din instalația industrială în funcțiune pentru a studia, cu costuri de experimentare reduse și fără întreruperea producției, efectul schimbării condițiilor de operare.

Cunoașterea efectelor schimbării de scară și a legilor care dirijează aceste efecte este foarte importantă pentru stabilirea condițiilor în care două unități tehnologice de aceeași specie, dar de dimensiuni diferite, dau performanțe comparabile. Din studiul

experimental al transpunerii la scară se poate pune în evidență neexistența unor efecte de scară și deci posibilitatea trecerii directe de la scara de laborator la scara industrială sau, la cealaltă extremă, existența unor efecte foarte mari și imposibil de prevăzut, care să impună o mărire treptată a scării de lucru prin intermediul mai multor unități de dimensiuni intermediare. Trebuie precizat că, în general, cazul instalației industriale proiectate direct din date de laborator este o excepție, de cele mai multe ori experimentarea la cel puțin o treaptă intermediară fiind necesară atît din punct de vedere tehnic cît și economic.

Unitatea cu caracter experimental de dimensiuni intermediare între laborator și industrial se numește *stație-pilot* sau *stație-model*, în funcție de ordinea în care se succede în timp în raport cu instalația industrială.

Stația-pilot este precursoarea instalației industriale și are funcția de a furniza date de proiectare pentru instalația industrială și de a produce cantități mici din noul produs.

Stația-model reproduce la scară mică o instalație industrială existentă și are scopul de a studia efectul schimbării condițiilor de operare mai repede și mai economic decît în instalația mare.

Stația-pilot poate fi considerată modelul unei instalații industriale imaginare, și în acest sens se denumește *model* orice instalație care reproduce la scară mică o instalație de dimensiuni mari, denumită *prototip*, indiferent de relația cronologică dintre cele două instalații.

Principiul de bază care dirijează transpunerea unui proces fizic sau chimic de la o scară la alta este principiul similitudinii.

Principiul similitudinii

Principiul similitudinii a apărut și s-a dezvoltat din necesitatea de a rezolva la un nivel mai general integrarea empirică a ecuațiilor diferențiale reprezentative pentru diferitele procese ale ingineriei chimice, care nu puteau fi integrate matematic.

Într-adevăr formularea matematică sub formă de ecuații diferențiale este posibilă pentru majoritatea proceselor fizice și chimice, dar complexitatea ecuațiilor diferențiale nu permite decît foarte rar integrarea lor prin metode matematice. Deci, în majoritatea cazurilor se impun o experimentare și integrarea empirică a datelor experimentale.

Dacă experimentarea și modul de interpretare a rezultatelor nu se fac în spiritul teoriei similitudinii, se obțin ecuații cu aplicabilitate limitată la condițiile particulare ale experienței.

Cu ajutorul teoriei similitudinii rezultatele obținute experimental pentru un caz dat se pot extinde în interiorul categoriei respective de fenomene, și în acest fel se poate reduce substanțial volumul determinărilor experimentale necesare.

Principiul similitudinii pune în evidență faptul că starea unui sistem fizic în spațiu și în timp este determinată de existența unor rapoarte nedimensionale constante între variabilele sistemului.

În accepția definiției arătate, conform principiului similitudinii orice proces fizic sau chimic poate fi reprezentat printr-o relație între aceste rapoarte nedimensionale (criterii de similitudine):

$$\pi_1 = \varnothing\ (\pi_2 \pi_3 \ldots) \qquad (1)$$

Două sisteme fizice de dimensiuni diferite sînt similare atunci cînd criteriile respective de similitudine au aceeași valoare numerică.

În cele ce urmează se vor discuta stările de similitudine mai importante în ingineria chimică. Acestea sînt:

- similitudinea geometrică;
- similitudinea mecanică;
- similitudinea termică și de difuziune;
- similitudinea chimică.

1. Similitudinea geometrică se caracterizează prin existența unui raport constant între lungimile corespondente ale corpurilor comparate (diametre, înălțimi etc.). Acest raport $L_r = \frac{L'}{L}$ se numește *raport de scară geometric* și conține, de obicei, lungimea caracteristică prototipului la numărător și pe cea a modelului la numitor, deci are o valoare supraunitară.

2. Similitudinea mecanică se referă la corpuri (sisteme) staționare sau în mișcare, supuse acțiunii unor forțe, și este de mai multe feluri:

a) Similitudine statică, caracteristică pentru corpurile solide staționare, similare geometric, care fiind supuse unor eforturi identice se deformează astfel încît rămîn similare geometric.

b) Similitudine cinematică, caracteristică pentru sisteme similare, ale căror particule corespondente descriu traiectorii similare geometric, în intervale de timp corespondente.

Prin particule corespondente se înțeleg particule similare geometric, plasate în sisteme similare geometric, în poziții ale căror coordonate sînt în raport de scară geometric cu coordonatele punctelor din sistemul de referință.

Prin intervale de timp corespondente se înțeleg intervalele de timp în care particulele corespondente dintr-un sistem în mișcare descriu traiectorii similare geometric.

Similitudinea cinematică adaugă la raportul de scară geometric conceptul de *raport de scară al timpului* — raportul intervalelor de timp corespondente: $t_r = t'/t$.

c) Similitudinea dinamică, caracteristică pentru sisteme în mișcare, similare geometric, în care raportul forțelor corespondente este constant.

Prin forțe corespondente se înțeleg forțele care acționează pe particule corespondente, în intervale de timp corespondente.

Similitudinea cinematică și cea dinamică se presupun reciproc, întrucît mișcarea particulelor este funcție de forțele aplicate.

3. Similitudinea termică este specifică sistemelor în care au loc fenomene de transfer caloric. Similitudinea termică apare în sisteme similare geometric (și cinematic, în cazul sistemelor în mișcare). Ea se caracterizează prin existența unor rapoarte constante între diferențele de temperatură care se stabilesc

între perechi de puncte corespondente, la intervale de timp corespondente.

Raportul diferențelor de temperatură corespondente se numește *raport de scară al temperaturii*. Dacă acest raport este egal cu unitatea, temperaturile în puncte corespondente sînt egale sau prezintă o diferență constantă.

Similitudinea de difuziune se definește în mod analog cu similitudinea termică, cu modificările derivate din faptul că, referindu-se la fenomene de transfer de masă, temperaturile sînt înlocuite prin concentrații.

4. Similitudinea chimică este legată de sistemele în care au loc reacții chimice. Similitudinea chimică apare în sisteme similare geometric, termic (și cinematic, în cazul sistemelor în mișcare). Ea se caracterizează prin existența unor rapoarte constante între diferențele de concentrație care se stabilesc între perechi de puncte corespondente, la intervale de timp corespondente.

Raportul diferențelor de concentrație corespondente se numește *raport de scară al concentrației*. Dacă acest raport este egal cu unitatea, concentrațiile în puncte corespondente sînt egale sau prezintă o diferență constantă.

Prin definirea stărilor de similitudine enumerate mai sus s-a pus în evidență faptul că, în ordinea: similitudine geometrică, mecanică, termică și chimică, fiecare stare de similitudine presupune existența stărilor de similitudine precedente.

După cum s-a mai precizat, condițiile în care două sisteme similare geometric sînt similare mecanic, termic sau chimic sînt funcție de criteriile de similitudine ale sistemelor respective.

Criterii de similitudine

Există două metode de deducere a criteriilor de similitudine care stau la baza unui proces chimic sau fizic.

a) În cazul cînd se cunoaște ecuația diferențială a procesului, și aceasta este situația pentru majoritatea proceselor care interesează în ingineria chimică, ecuația diferențială se poate simplifica într-o formă generalizată dimensională și transcrie într-o formă nedimensională prin împărțirea la unul dintre termeni. În acest fel se pun în evidență criteriile nedimensionale caracteristice procesului respectiv.

b) Dacă ecuația diferențială este complet necunoscută, criteriile de similitudine se pot deduce cu ajutorul analizei dimensionale, cu condiția cunoașterii tuturor variabilelor care au o influență marcantă asupra procesului.

Analiza dimensională se asociază și destul de frecvent se confundă chiar cu principiul similitudinii, deși ea nu constituie decît o tehnică de aplicare a acestui principiu.

Rezultatele aplicării analizei dimensionale la deducerea criteriilor de similitudine sînt condiționate de corecta alegere a variabilelor procesului. Omiterea unei variabile importante poate duce la concluzii greșite. Din această cauză prima metodă este mai sigură.

În continuare se va exemplifica procedeul de deducere a criteriilor de similitudine prin cele două metode indicate, în cazul unui proces termic.

Fie, de exemplu, ecuația diferențială pentru transmiterea căldurii prin convecție forțată într-un fluid în curgere:

$$\rho c_p\left(u\frac{\partial T}{\partial x}+v\frac{\partial T}{\partial y}+w\frac{\partial T}{\partial z}\right)+ \\ +\lambda\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 T}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 T}{\partial z^2}\right)=-\rho c_p\frac{\partial T}{\partial t} \qquad (2)$$

Această ecuație se poate reduce la o formă dimensională generalizată în care se omit semnele diferențiale și se substituie pentru coordonatele liniare dimensiunea unei lungimi (ținînd seamă de existența — presupusă — a similitudinii geometrice):

$$\left[\frac{\rho c_p v T}{L}\right]+\left[\frac{\lambda T}{L^2}\right]=-\left[\frac{\rho c_p T}{t}\right] \qquad (3)$$

Termenul I reprezintă fluxul caloric transmis prin convecție, raporat la unitatea de volum de fluid.

Termenul II reprezintă fluxul caloric transmis prin conductibilitate, pe unitatea de volum de fluid.

Termenul III reprezintă variația de entalpie a unității de volum de fluid.

Termenul III se poate scrie și sub forma $[Q/L^3t]$. Combinînd cu ecuația pentru transmiterea căldurii $Q=\alpha\, S(T_1-T_2)$, termenul III devine $\left[\frac{\alpha L^2 Tt}{L^3 t}\right]=\left[\frac{\alpha T}{L}\right]$, în care se pune în evidență coeficientul de transfer caloric α.

Ecuația (3) devine:

$$\underset{(I)}{\left[\frac{\rho c_p v T}{L}\right]}+\underset{(II)}{\left[\frac{\lambda T}{L^2}\right]}=-\underset{(III)}{\left[\frac{\alpha T}{L}\right]} \qquad (4)$$

Împărțind I și III la II se obține:

$$\varnothing\left(\underset{\text{Peclet}}{\frac{\rho c_p v L}{\lambda}},\ \underset{\text{Nusselt}}{\frac{\alpha L}{\lambda}}\right)=\text{const.} \qquad (5)$$

Avînd în vedere că similitudinea termică presupune și similitudine cinematică, la cele două criterii Pe și Nu se adaugă și criteriile similitudinii dinamice, și anume Re și Fr.

Ecuația criterială pentru transferul de căldură prin convecție forțată este deci:

$$\varnothing\left(\underset{\text{Re}}{\frac{vL\rho}{\mu}},\ \underset{\text{Fr}}{\frac{v^2}{Lg}},\ \underset{\text{Pe}}{\frac{\rho c_p v L}{\lambda}},\ \underset{\text{Nu}}{\frac{\alpha L}{\lambda}}\right)=\text{const.} \qquad (6)$$

Produsul vL care apare în numerele Pe și Re poate fi eliminat din criteriul Pe împărțind Pe la Re. În acest fel se pune în evidență un alt criteriu al similitudinii termice, criteriul Prandtl $=\frac{c_p\mu}{\lambda}$.

Tabela 1

Nr. crt.	Variabila	Simbolul	Formula dimensională
1	Viteza fluidului	v	$[Lt^{-1}]$
2	Lungimea	L	$[L]$
3	Densitatea fluidului	ρ	$[M\,L^{-3}]$
4	Viscozitatea fluidului	μ	$[M\,L^{-1}\,t^{-1}]$
5	Căldura specifică	c_p	$[L^2\,t^{-2}\,T^{-1}]$
6	Conductibilitatea termică	λ	$[M\,L\,t^{-3}\,T^{-1}]$
7	Coeficientul de transfer caloric	α	$[M\,t^{-3}T^{-1}]$

Cu această modificare și neglijînd efectul forțelor de gravitație (criteriul Froude), ecuația (6) devine:

$$\varnothing\left(\frac{vL\rho}{\mu}, \frac{c_p\mu}{\lambda}, \frac{\alpha L}{\lambda}\right) = \text{const.} \qquad (7)$$

sau:

$$\underset{\text{Nu}}{\frac{\alpha L}{\lambda}} = \varnothing'\left(\underset{\text{Re}}{\frac{vL\rho}{\mu}}, \underset{\text{Pr}}{\frac{c_p\mu}{\lambda}}\right) \qquad (8)$$

Ecuația (8) este ecuația criterială caracteristică pentru transmiterea căldurii prin convecție forțată și s-a arătat modul în care a fost dedusă pornind de la ecuația diferențială a procesului. La același rezultat se ajunge și folosind analiza dimensională. În cele ce urmează se va demonstra acest lucru.

— *Analiza dimensională* este o tehnică care grupează variabilele unui sistem sub formă de rapoarte nedimensionale independente. Fie:

$$\varnothing\ (V_1,\ V_2,\ \ldots,\ V_n) = 0 \qquad (9)$$

ecuația care corelează variabilele și constantele dimensionale $V_1,\ V_2,\ \ldots,\ V_n$ ale unui proces fizic. Aceste variabile sînt produse dimensionale ale celor m mărimi fundamentale ale sistemului de dimensiuni ales. Analiza dimensională arată că relația (9) poate fi scrisă sub forma:

$$\varnothing\ (\pi_1,\ \pi_2 \ldots \pi_{n-m}) = 0\ , \qquad (10)$$

unde $\pi_1,\ \pi_2 \ldots \pi_{n-m}$ sînt cele $n - m$ grupuri nedimensionale independente care se formează din mărimile $V_1,\ V_2,\ \ldots,\ V_n$.

Astfel, orice ecuație fizică, omogenă din punct de vedere dimensional, se poate scrie sub forma relației (10), în care numărul grupurilor nedimensionale este egal cu diferența dintre numărul variabilelor și constantelor dimensionale n care definesc fenomenul și numărul mărimilor fundamentale m în care sînt exprimate formulele dimensionale ale variabilelor și constantelor dimensionale.

Teorema formulată mai sus este cunoscută sub numele de teorema π și constituie baza analizei dimensionale.

Teorema π permite deducerea criteriilor nedimensionale din variabilele procesului, fără să dea informații asupra formei funcției $\varnothing$ și constantelor numerice care apar în corelația criteriilor.

În aplicarea metodei analizei dimensionale, prima operație este scrierea formulelor dimensionale ale variabilelor de care depinde procesul. Aceasta presupune în prealabil alegerea unui sistem de mărimi fundamentale. Selecția sistemului fundamental este arbitrară și nu afectează rezultatele analizei dimensionale.

În probleme de dinamica fluidelor se aleg, de obicei, ca mărimi fundamentale mărimile: masă M, lungime L și timp t. Masa M poate fi înlocuită prin forța F.

În probleme de transfer caloric se întrebuințează patru mărimi fundamentale: masă M, lungime L, timp t și temperatură T.

Sistemul de dimensiuni fundamentale fiind ales, se scriu formulele dimensionale pentru variabilele procesului.

În cazul transmiterii de căldură prin convecție forțată, variabilele și formulele lor dimensionale în sistemul M, L, t, T sînt cele redate în tabela 1.

Relația dintre aceste șapte variabile se exprimă în formă generală prin ecuația:

$$\varnothing\,(v,\ L,\ \rho,\ \mu,\ c_p,\ \lambda,\ \alpha) = 0, \qquad (11)$$

din care se poate explicita variabila dependentă α:

$$\alpha = \varnothing'(v,\ L,\ \rho,\ \mu,\ c_p,\ \lambda) \qquad (12)$$

Ecuația (12) poate fi exprimată sub forma unui produs între variabilele $(v,\ L,\ \ldots\ \lambda)$ la anumite puteri:

$$\alpha = v^a L^\beta\, \rho^\gamma\, \mu^\delta\, c_p^{\ \varepsilon}\, \lambda^\theta \qquad (13)$$

Înlocuind în ecuația (13) variabilele cu formulele lor dimensionale, conform tabelei 1, se obține:

$$[Mt^{-3}T^{-1}] = [Lt^{-1}]^a [L]^\beta [ML^{-3}]^\gamma [ML^{-1}t^{-1}]^\delta \\ [L^2 t^{-2}T^{-1}]^\varepsilon [MLt^{-3}T^{-1}]^\theta \qquad (14)$$

Grupînd termenii asemenea, ecuația (14) devine:

$$[Mt^{-3}T^{-1}] = L^{a+\beta-3\gamma-\delta+2\varepsilon+\theta}\ t^{-a-\delta-2\varepsilon-3\theta} \\ T^{-\varepsilon-\theta} M^{\gamma+\delta+\theta} \qquad (15)$$

Pentru ca omogenitatea dimensională să fie asigurată, este necesar să existe următoarele egalități:

— condiția pentru M: $\gamma + \delta + \theta = 1$;
— condiția pentru L: $a + \beta - 3\gamma - \delta + 2\varepsilon + \theta = 0$;
— condiția pentru t: $a + \delta + 2\varepsilon + 3\theta = 3$;
— condiția pentru T: $\varepsilon + \theta = 1$.

Sistemul de patru ecuații cu șase necunoscute rezultat se rezolvă în funcție de doi dintre exponenți, de exemplu ε și γ. Se obține:

$$\theta = 1 - \varepsilon$$
$$\delta = \varepsilon - \gamma$$
$$a = \gamma$$
$$\beta = \gamma - 1$$

Revenind la relația (13) și înlocuind θ, δ, β și a cu valorile deduse mai sus se obține:

$$\alpha = v^\gamma\, L^{\gamma-1}\, \rho^\gamma\, \mu^{\varepsilon-\gamma}\, c_p^{\ \varepsilon}\, \lambda^{1-\varepsilon} \qquad (16)$$

După gruparea variabilelor care au același exponent se obține expresia:

$$\frac{\alpha L}{\lambda} = \left[\frac{vL\rho}{\mu}\right]^{\gamma}\left[\frac{c_p\mu}{\lambda}\right]^{\varepsilon} \qquad (17)$$

În ecuația (17) s-au pus în evidență aceleași criterii nedimensionale ca în cazul deducerii din ecuația diferențială a procesului [ecuația (8)].

Extrapolare

După cum s-a arătat, principiul similitudinii compară sistemele similare geometric la valori egale ale criteriilor de similitudine. Condiția de egalitate a criteriilor de similitudine limitează, însă, posibilitățile de aplicare a principiului similitudinii la procesele ingineriei chimice, întrucît duce, de cele mai multe ori, la relații impracticabile.

De exemplu, în cazul agitării, condiția de egalitate a numărului Reynolds în model și în prototip impune o variație a turației și a puterii invers proporțională cu diametrul agitatorului, și deci folosirea unei turații și a unei puteri mai mari în model decît în prototip.

Pentru a se evita această dificultate s-a propus metoda denumită *extrapolare*.

Această metodă se bazează pe constatarea experimentală conform căreia funcția care corelează criteriile de similitudine ale unui proces este, în general, o funcție de puteri:

$$\pi_1 = C\,\pi_2^x\,\pi_3^y \qquad (18)$$

unde C este o constantă care depinde de geometria sistemului și se numește, în consecință, factor de formă, iar x și y sînt exponenți relativ puțin influențați de geometria sistemului.

Principiul extrapolării compară două sisteme similare geometric (deci cu același factor de formă) la valori diferite ale criteriilor de similitudine. Din raportul celor două funcții de puteri caracteristice pentru fiecare sistem, factorul de formă dispare și se obține:

$$\frac{\pi_1}{\pi_1'} = \left(\frac{\pi_2}{\pi_2'}\right)^x \cdot \left(\frac{\pi_3}{\pi_3'}\right)^y \qquad (19)$$

În ecuația (19) singurele elemente empirice sînt x și y.

Dacă cele două sisteme comparate au constituenți identici din punctul de vedere al proprietăților fizico-chimice, și acesta este cazul ori de cîte ori se pune problema transpunerii unui proces fizic sau chimic la altă scară, ecuația (19) se simplifică prin dispariția tuturor termenilor referitori la proprietățile fizico-chimice.

În acest fel, ecuația (19) se reduce la o relație simplă între rapoartele lungimilor caracteristice și rapoartele variabilelor caracteristice procesului.

În terminologia specială a teoriei modelelor, sistemele similare geometric care sînt formate din constituenți de proprietăți fizice și compoziție chimică identice se numesc *sisteme omologe*. De asemenea ecuațiile nedimensionale simplificate care definesc condițiile de similitudine, în sisteme omologe, prin relații exponențiale se numesc *ecuații de scară*.

Exponenții x, y... reprezintă valori empirice care sau există în literatura de specialitate, sau se determină în aparatura la scară mică. Datele din literatura de specialitate acoperă, în general, un domeniu relativ variat de forme geometrice, așa încît necesitatea experimentării nu se pune în mod stringent decît în cazul sistemelor cu o geometrie ieșită din comun.

Exponentul cel mai des folosit în extrapolarea condițiilor de similitudine este exponentul x al numărului Reynolds din ecuațiile criteriale pentru transferul de moment, de masă și de căldură.

Pentru exemplificarea procedeului extrapolării, în cele ce urmează se va deduce ecuația de scară pentru transferul caloric prin convecție forțată.

Ecuația criterială dedusă anterior pentru acest proces se transcrie ca funcție de puteri:

$$\left(\frac{\alpha L}{\lambda}\right) = C\left(\frac{vL\rho}{\mu}\right)^x\left(\frac{c_p\mu}{\lambda}\right)^y \qquad (20)$$

Dacă se compară două sisteme omologe de mărimi diferite, din raportul ecuațiilor criteriale scrise pentru model, respectiv prototip, se obține, după simplificări, următoarea ecuație de scară:

$$\alpha_r = \frac{v_r^x}{L_r^{1-x}} \qquad (21)$$

Această relație dă posibilitatea deducerii coeficientului de transfer caloric în prototip din coeficientul de transfer caloric măsurat în model, sau invers, în funcție de raportul de scară geometric și de raportul de scară al vitezelor. Față de metoda deducerii din corelații generalizate de tipul reprezentat în ecuația (20), deducerea din ecuația de scară (21) este mai precisă.

Conceptul de regim

Ecuațiile criteriale pentru procesele mai des întîlnite în ingineria chimică sînt:

— pentru procese dinamice:

$$\frac{\Delta p}{\rho v^2} = \varnothing\left(\frac{\rho vL}{\mu}, \frac{v^2}{Lg}, \frac{\rho v^2 L}{\sigma}\right) \qquad (22)$$

— pentru procese termice:

convecție naturală: $$\frac{\alpha L}{\lambda} = \varnothing\left(\frac{\beta g \Delta T L^3 \rho^2}{\mu^2}, \frac{c_p\,\mu}{\lambda}\right) \qquad (23)$$

convecție forțată: $$\frac{\alpha L}{\lambda} = \varnothing\left(\frac{\rho vL}{\mu}, \frac{c_p\,\mu}{\lambda}\right) \qquad (24)$$

radiație: $$\frac{\alpha L}{\lambda} = \varnothing\left(\frac{\rho c_p v}{\sigma_n e\, T^3}, \frac{T_1}{T_2}, \frac{\rho c_p Lv}{\lambda}\right) \qquad (25)$$

— pentru procese de difuziune:

$$\frac{KL}{D} = \varnothing\left(\frac{\rho vL}{\mu}, \frac{\mu}{\rho D}\right) \qquad (26)$$

— pentru procese chimice:

$$\frac{UL}{av} = \varnothing\left(\frac{qa}{c_p\rho\, T}, \frac{qav}{H_w}\right) \qquad (27)$$

În multe sisteme reale au loc simultan două sau mai multe dintre aceste procese. Criteriile de simili-

tudine pentru fiecare proces fiind diferite, rezultă obligativitatea respectării simultane a condițiilor de similitudine, derivate din mai multe criterii. Acest lucru este imposibil de realizat practic din cauza incompatibilității diferitelor criterii de similitudine între ele.

Rezultă deci necesitatea stabilirii procesului, a cărui viteză de desfășurare este determinantă pentru întregul proces și folosirea exclusivă a acestui proces ca bază pentru ridicarea la scară.

Se folosește termenul *de regim* pentru a desemna procesul determinant pentru viteza de desfășurare a unui proces complex format din mai multe procese în paralel.

Regimul nu trebuie confundat cu natura procesului propriu-zis. De exemplu, transferul de căldură prin convecție forțată, deși este un proces termic, are loc în regim dinamic pentru că este subordonat vitezei fluidului. Transferul de căldură prin convecție naturală este un proces termic, care decurge în regim termic, factorul determinant pentru viteza procesului fiind diferența de temperatură ΔT.

În mod similar, o reacție chimică a cărei viteză este condiționată numai de eficacitatea amestecării reactanților prin agitare este subordonată unui regim dinamic. Dacă se intensifică agitarea atît de mult încît rezistența la difuziune se micșorează pînă la limita la care viteza de reacție începe să predomine viteza globală a procesului, regimul devine chimic.

Corespunzător fiecărui tip de regim (dinamic, termic sau chimic) există mai multe variante posibile, în funcție de natura forțelor de acționare care controlează regimul respectiv.

Așa, de exemplu, un regim dinamic poate fi controlat de forțe de viscozitate, gravitate sau tensiune superficială, criteriile de similitudine corespunzătoare fiind Reynolds, Froude și Weber.

În sisteme omologe aceste trei criterii sînt incompatibile, întrucît duc la relații contradictorii între raportul de scară geometric L_r și raportul de scară al vitezelor v_r:

Pentru Re = const. v_r proporțional cu L_r^{-1}.
Pentru Fr = const. v_r proporțional cu $L_r^{1/2}$.
Pentru We = const. v_r proporțional cu $L_r^{-1/2}$.

Rezultă deci necesitatea alegerii condițiilor de experimentare în așa fel încît viteza procesului să depindă în mod predominant de un singur criteriu nedimensional.

Se denumește *regim pur* regimul controlat de un singur criteriu nedimensional, spre deosebire de *regimul mixt* care este subordonat la două sau mai multe criterii nedimensionale incompatibile.

Pentru schimbarea scării unui proces fizic sau chimic complex trebuie satisfăcute deci două condiții: regimul să fie relativ pur și să nu-și modifice tipul cînd se schimbă scara de lucru.

Tipul regimului predominant într-un proces chimic dat se poate determina empiric prin urmărirea efectului temperaturii și al agitării asupra vitezei procesului.

Efectul temperaturii se exprimă prin *coeficientul de* 10°C care reprezintă raportul dintre viteza procesului la 25°C și viteza procesului la 15°C.

Efectul agitării se exprimă prin exponentul x al numărului Reynolds în ecuația criterială generală, pentru transferul de căldură sau de masă.

Semnificația acestor doi parametri se poate rezuma în următoarele reguli generale:

1. Coeficienți de temperatură mai mari decît 2 caracterizează regimul chimic; coeficienți sub 1,5 caracterizează regimul dinamic.

2. Exponenți x ai numărului Reynolds apropiați de zero indică regimul chimic, domeniul $0{,}5 < x < 0{,}8$ caracterizează regimul dinamic turbulent cu interfață fixă; $3 < x < 5$ caracterizează regimul dinamic cu interfață liberă.

3. Coeficientul de temperatură cuprins între 1,5 și 2 și exponenți ai numărului Reynolds $0 < x < 0{,}5$ indică un regim mixt chimic — dinamic.

Notații

a	— concentrație	mol L^{-3}
c_p	— căldură specifică	$L^2T^{-1}t^{-2}$
D	— constantă de difuziune	L^2t^{-1}
e	— coeficient de emisie	fără dimensiuni
g	— accelerația gravității	Lt^{-2}
H_w	— pierderi de căldură pe unitatea de suprafață și timp	Mt^{-3}
K	— coeficient de transfer de masă	Lt^{-1}
L	— lungime	L
Δp	— pierdere de presiune	$ML^{-1}t^{-2}$
Q	— cantitatea de căldură	ML^2t^{-2}
q	— căldură molară de reacție	ML^2t^{-2} mol^{-1}
T	— temperatură	T
t	— timp	t
U	— viteză de reacție	mol $L^{-3}t^{-1}$
u, v, w	— componentele vitezei în lungul axelor x, y, z	Lt^{-1}
$V_1V_2...V_n$	— variabile	
v	— viteză	Lt^{-1}
α	— coeficient de transfer caloric	$Mt^{-3}T^{-1}$
β	— coeficient de dilatare cubică	T^{-1}
λ	— coeficient de conductibilitate termică	$MLt^{-3}T^{-1}$
ρ	— densitate	ML^{-3}
μ	— viscozitate	$ML^{-1}t^{-1}$
σ	— tensiune superficială	Mt^{-2}
σ_n	— constanta de radiație Stefan-Bolzmann	$Mt^{-3}T^{-4}$
$\pi_1\pi_2...\pi_n$	— grupuri nedimensionale	
$\varnothing$	— funcție	

Indici, exponenți

$a, \beta, \gamma, \delta, \varepsilon, \theta, x, y$ — exponenți
r — indice (denotă raportul unor mărimi corespondente)

Grupuri nedimensionale

Euler	$\frac{\Delta p}{\rho v^2}$	Reynolds	$\frac{vL\rho}{\mu}$
Froude	$\frac{v^2}{Lg}$	Schmidt	$\frac{\mu}{\rho D}$
Grashof	$\frac{L^3\rho^2\beta\, g\Delta T}{\mu^2}$	Sherwood	$\frac{KL}{D}$
Nusselt	$\frac{\alpha L}{\lambda}$	Thring	$\frac{\rho c_p v}{\sigma_n e T^3}$
Peclet	$\frac{v\rho\, c_p\, L}{\lambda}$	Weber	$\frac{\rho v^2 L}{\sigma}$
Prandtl	$\frac{c_p\,\mu}{\lambda}$		

Bibliografie

1. Bratu, Em. Operații și utilaje în industria chimică. București, Editura tehnică, 1960.
2. Kasatchin, A. C. Procese și aparate principale în industria chimică, București, Editura tehnică, 1963.
3. Johnstone, R. E. și Thring, M. W. Pilot plants, models and scaleup methods in chemical engineering. New York, Mc. Graw-Hill Book Comp., 1959.

S. Benari, Marinela Man, Gh. V. Popa şi V. Stana

Îngrăşăminte lichide cu azot

Încă din anul 1930 în producţia mondială de îngrăşăminte obţinute şi aplicate pînă atunci exclusiv sub formă solidă au apărut tendinţe mari de dezvoltare a îngrăşămintelor lichide apoase sau concentrate sub diferite forme, printre care menţionăm: apele amoniacale, amoniacul anhidru, acidul fosforic şi, mai tîrziu, amoniacaţii.

În lucrările consfătuirilor internaţionale s-a pus un accent deosebit pe folosirea îngrăşămintelor lichide, a căror producţie şi aplicare au căpătat în ultimii ani o dezvoltare tot mai mare, ajungîndu-se ca în perioada anilor 1956—1957 numai în U.R.S.S. să se încorporeze peste 120 000 ha, iar în S.U.A. regiuni întregi din pămînturile irigabile ale Californiei să fie tratate cu îngrăşămintele lichide, introduse direct în apa de irigare.

În prezent, în producţia totală de îngrăşăminte cu azot a S.U.A. circa 60% le constituie îngrăşămintele lichide cu azot.

Fiind constatată aceeaşi eficienţă pe unitatea de substanţă nutritivă a diferitelor tipuri de îngrăşăminte lichide cu azot în comparaţie cu cele solide cu azot, concluziile tuturor consfătuirilor privind îngrăşămintele au arătat că îngrăşămintele lichide cu azot, prin posibilitatea mecanizării complete a lucrărilor, duc şi la economisirea forţelor de muncă la încorporarea îngrăşămintelor. Se realizează, de asemenea, importante economii la capitolul de investiţii şi cheltuieli de exploatare, ceea ce face ca recomandarea lor să fie oportună.

Sortimentul de îngrăşăminte lichide cu azot este determinat în diferite ţări de condiţii tehnico-economice. Desigur, o tehnică mai avansată în unele ţări a dus la posibilitatea folosirii directe a amoniacului anhidru, care cere recipiente şi utilaje rezistente la presiune şi coroziune şi un grad de tehnicitate mai mare la aplicare; dar, în cele mai multe ţări, tendinţa este de a folosi apa amoniacală şi acei amoniacaţi care prezintă condiţii mai bune din punctul de vedere al coroziunii utilajului de transport şi manevră, precum şi pierderi mai mici de amoniac, deci tensiune de vapori mai mică. Totodată, atenţia cea mai mare se acordă problemei depozitării lor, avînd în vedere că cheltuielile de depozitare reprezintă o cotă-parte foarte importantă din cheltuielile generale legate de folosirea îngrăşămintelor lichide. În ceea ce priveşte eficacitatea îngrăşămintelor, sînt interesante constatările staţiunii germane de cercetări de la Blösien, creată acum 10 ani în R.D.G. special pentru cercetarea îngrăşămintelor lichide. Cercetările germane arată că, întrucît apa amoniacală nu este destul de concentrată, iar amoniacul anhidru necesită o tehnicitate mai înaltă, pierderile de amoniac fiind mai mari, amoniacaţii constituie singurul îngrăşămînt lichid care a rămas în atenţia cercetătorilor. La Leuna, producţia îngrăşămintelor cu azot se va dubla pînă în anul 1967, în prezent costul unui kilogram de azot solid fiind 1 marcă, iar al unui kilogram de azot lichid numai 0,45 [8].

În ţara noastră, primele încercări cu amoniac anhidru s-au făcut în anii 1957—1958 la bazele experimentale ICECHIM, iar în perioada anilor 1960—1962—1963, la staţiunile experimentale agricole din diferite regiuni ale ţării cu condiţii pedoclimatice diferite şi la Institutul central de cercetări agricole (ICCA) a început experimentarea celui mai frecvent tip de îngrăşămînt lichid cu azot — carboamoniacaţii — îngrăşămînt studiat de altfel şi în străinătate.

Carboamoniacaţii sînt îngrăşăminte obţinute dintr-un amestec de azotat de amoniu şi uree, amestec cît mai apropiat de cel eutectic, în apa amoniacală, în care cea mai mare parte din amoniacul liber este carbonatat. Bioxidul de carbon introdus are în acest caz un dublu rol: pe de o parte, duce la îmbunătăţirea caracteristicilor fizico-chimice ale produsului prin aceea că reduce tensiunea de vapori a amoniacului, iar pe de altă parte, măreşte eficienţa agrochimică a îngrăşămîntului prin aceea că este absorbit de plante, nu prin frunze, prin procesul clorofilian de fotosinteză şi prin rădăcinile lor.

Cercetările au arătat că este raţional să se dezvolte fabricarea acestui sortiment nou de îngrăşămînt lichid cu azot pe bază de soluţie de azotat de amoniu, uree, apă amoniacală şi CO_2 [10] deoarece:

a) Carboamoniacaţii constituie un îngrăşămînt cu azot de mare eficacitate. Adaosul de săruri de azot reduce tensiunea vaporilor de amoniac şi măreşte solubilitatea sărurilor. Soluţiile de carboamoniacaţi pot fi folosite atît în formă pură cît şi în amestec cu alte îngrăşăminte.

b) Fabricarea carboamoniacaților se poate face la fabricile de amoniac, ca o anexă care să folosească CO_2 obținut la purificarea amestecului azot-hidrogen.

c) Transportul carboamoniacaților este mai economic decît transportul apei amoniacale, datorită unui conținut mai mare de azot (20—33% azot).

d) Carboamoniacații constituie un îngrășămînt fără balast conținînd azot și bioxid de carbon într-o formă ușor asimilabilă.

Caracteristicile fizico-chimice ale carboamoniacaților sînt în funcție de raportul componenților. De obicei, conținutul de amoniac liber nu depășește 4%, în timp ce în apa amoniacală întreaga cantitate de amoniac este nelegată. Apa amoniacală are greutatea specifică 0,9, iar carboamoniacații de la 1,1—1,5 [15].

Cu cît cantitatea de amoniac liber este mai mare, cu atît tensiunea de vapori este mai mare și, prin urmare, pierderile de amoniac la depozitare și la încorporarea în sol sînt foarte mari.

Practic, tensiunea vaporilor la carboamoniacați este infimă, și încorporarea lor în anotimpul cald nu prezintă greutăți.

La ICECHIM, în cadrul Laboratorului de îngrășăminte s-a studiat obținerea carboamoniacaților prin carbonatarea soluțiilor amoniacale de azotat de amoniu cu și fără adaos de uree, folosind atît gazele deșeu de la purificarea amestecului azot-hidrogen de la sinteza amoniacului cît și gazele din industria ureei.

Studiul cineticii de absorbție a bioxidului de carbon de către soluțiile amoniacale este larg dezbătut în literatura de specialitate, însă absorbția însoțită de reacții chimice nu este suficient lămurită.

Studii amănunțite referitoare la cinetica de absorbție a bioxidului de carbon de către soluțiile amoniac-săruri au fost efectuate pentru prima dată de A.P. Belopolski și colaboratorii săi și se referă la soluțiile amoniac-cloruri și amoniac-sulfați [16]. Nu există, însă, date care să se refere la viteza de absorbție a CO_2 în soluțiile amoniac-azotat de amoniu și amoniac-azotat de amoniu-uree, literatura de specialitate fiind lipsită de asemenea date. Existența în soluțiile amoniacale și a altor săruri constituie cauza apariției în soluție a întregului complex de procese, a căror studiere este dificilă și trebuie făcută minuțios [17].

La carbonatarea soluțiilor amoniacale în fază lichidă pot avea loc următoarele reacții chimice:

a) Hidratarea bioxidului de carbon la valorile *pH*-ului 8—10,5:

$$\begin{aligned} CO_2 + H_2O &\rightarrow H_2CO_3 \\ CO_2 + OH^- &= HCO_3^- \end{aligned} \qquad (1)$$

în soluții puternic alcaline:

$$CO_2 + 2OH^- = H_2O + CO_3^{--} \qquad (2)$$

Soluțiile folosite au avut $pH = 8{,}4—9{,}2$, astfel încît experiențele au fost bazate pe reacțiile (1).

b) Reacția de formare a carbamatului de amoniu:

$$CO_2 + 2NH_3 \rightarrow NH_4^+ + NH_2COO^- \qquad (3)$$

decurge mult mai rapid decît hidratarea CO_2 conform ecuațiilor (1) și (2).

c) Reacția de hidroliză a carbamatului.

Carbamatul obținut conform ecuației (3) hidrolizează ulterior, trecînd în NH_4 și HCO_3:

$$NH_2COO^- + NH_4^+ \rightarrow 2NH_3 + CO_2 \qquad (4)$$

$$NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+ \qquad (5)$$

$$CO_2 + OH^- \rightarrow HCO_3^- \qquad (6)$$

Din cele menționate, reiese că în procesul de carbonatare bioxidul de carbon se consumă pentru formarea carbamatului, care ulterior hidrolizează. În fiecare moment există în soluție un echilibru între bioxidul de carbon, amoniac și carbamat, precum și între carbamat și produsele lui de hidroliză, echilibru care se stabilește pe măsura hidratării CO_2 care, de fapt, este reacția cea mai lentă și limitează întregul proces de hidroliză.

Carbonatarea soluțiilor amoniac-săruri este un proces de absorbție, însoțit de reacții chimice care au loc cu viteză comparabilă cu viteza de difuziune. În acest caz rolul de control îl are pelicula de lichid. În acest caz se poate presupune că viteza de absorbție a bioxidului de carbon în soluțiile amoniacale are loc conform ecuației:

$$V_a = k\,(p_1 - p_2)\,,$$

în care:

V_a este viteza de absorbție;

k — coeficientul de absorbție în cazul reacțiilor chimice care decurg cu viteză moderată;

p_1 — presiunea parțială a gazului care se absoarbe;

p_2 — presiunea de echilibru deasupra soluției a aceluiași gaz.

Cu cît diferența dintre presiunea parțială a CO_2 care se absoarbe și presiunea sa de echilibru este mai mare cu atît este mai mare și viteza de absorbție, ea tinzînd spre zero, atunci cînd cele două presiuni tind să devină egale.

Obținerea carboamoniacaților se poate realiza pe două căi, și anume:

— prin carbonatarea apei amoniacale cu adaosuri de azotat de amoniu și uree, utilizînd CO_2 deșeu din diverse fabricații și de concentrație variabilă (sinteza amoniacului, ureei, furnale înalte);

— prin absorbția gazelor deșeu de la fabricarea ureei în soluție de azotat de amoniu și uree.

În încercările de laborator, aplicînd prima metodă (carbonatarea apelor amoniacale cu adaosuri de azotat de amoniu și uree), s-au folosit concentrații variabile de bioxid de carbon, avînd valori cuprinse între 20 și 98%.

Rezultatele obținute sînt prezentate în tabela 1.

Din tabela 1 rezultă că, în funcție de cantitățile de azotat de amoniu și uree adăugate, precum și de raportul care există între acestea, se poate obține o gamă largă de carboamoniacați cu conținuturi variabile de azot (236—450 g/l).

Temperatura de cristalizare a acestor produse a avut valori sub —10°C, iar tensiunea de vapori nu a depășit 40 mm col. Hg la 40°C, ceea ce înseamnă că are o valoare cu mult mai mică față de tensiunea de vapori a apei amoniacale de 25%, care este de 612 mm col. Hg la aceeași temperatură.

Tabela 1

CARBOAMONIACAȚI OBȚINUȚI CU GAZE DEȘEU DE LA SINTEZA AMONIACULUI

Nr. crt.	Materii prime		Raportul NH_4NO_3: $(NH_2)_2CO$	Gradul de carbonatare, %	Concentrația CO_2, %	Compoziția carboamoniacaților			NH_3 carbonatat, g/l	Greutatea specifică la 20°C	Temperatura de cristalizare, °C	Tensiunea de vapori la 40°C, mm col. Hg
	NH_4NO_3, g	$(NH_2)_2CO$, g				azot total, g/l	CO_2 total, g/l	NH_3 liber, g/l				
1	12	12	1 : 1	92,8	98	240	290	14,9	172	1,053	— 3	12,1
2	25	15	1,6 : 1	84,5	98	264	260	28,0	146	1,07	—10	40,5
3	40	30	1,33: 1	95,6	98	303	324	6,40	137	1,174	—15	14,8
4	60	40	1,5 : 1	95,8	98	330	331	4,5	124	1,084	—17	21,5
5	80	72	1,11: 1	107	98	385	403	—	110	1,090	— 8	27,1
6	166,6	40	4,16: 1	112	98	390	249	—	87,5	1,205	— 1	15,5
7	160	120	1,33: 1	83,5	98	445	378	11,4	72	1,252	—17	27,6
8	160	120	1,33: 1	107	98	450	410	—	78	1,350	—14	10,5
9	240	213	1,13: 1	62,1	98	470	402	18	35	1,205	— 7	37,5
10	160	120	1,33: 1	76	20	424	355	9,2	—	1,250	—15	31,4
11	160	120	1,33: 1	82	40	421	355	12,5	—	1,249	—15	32,2
12	160	120	1,33: 1	88	60	424	357	15,6	—	1,250	—15	31,4
13	160	120	1,33: 1	92	80	414	356	12,6	—	1,248	—15	23,5
14	160	120	1,33: 1	98	98	414	377	11,4	—	1,252	—14	20,5

Tensiunea de vapori a produsului este determinată de gradul de carbonatare, înțelegîndu-se prin acesta raportul dintre concentrația bioxidului de carbon și a amoniacului în soluție, exprimați în echivalenți la sută.

În ceea ce privește pierderile de amoniac și bioxid de carbon în procesul de absorbție a acestora în soluții de azotat de amoniu-uree, lucrările de laborator au arătat că acestea sînt în funcție de viteza de carbonatare-amonizare și sînt mai mari pe măsura creșterii acestor viteze.

Avîndu-se în vedere că fabricarea economică a ureei este legată și de valorificarea rațională a gazelor reziduale, în laborator s-au făcut încercări de obținere a carboamoniacaților, utilizînd gaze de compoziție asemănătoare celor existente în fabricile de uree.

Cercetările au arătat că se pot obține carboamoniacați de compoziție chimică și caracteristici fizice asemănătoare ca în cazul cînd se folosesc gazele deșeu din industria amoniacului, demonstrîndu-se astfel că gazele din industria ureei pot fi rațional valorificate.

În urma rezultatelor obținute în laborator s-a trecut la cercetarea îngrășămintelor lichide cu azot, de tip carboamoniacat, în fază-pilot, care s-a efectuat într-o instalație proiectată și construită în acest sens la Combinatul chimic-Făgăraș.

În lucrările de cercetare s-au abordat următoarele probleme:

— verificarea parametrilor necesari pentru proiectarea unei instalații industriale;

— determinarea consumurilor specifice;

— determinarea pierderilor de amoniac și bioxid de carbon;

— reproductibilitatea procedeului ales;

— comportarea oțelului carbon, a materialelor din PVC și a betoanelor la acțiunea corosivă a soluțiilor de carboamoniacați.

În cele ce urmează se redă pe scurt descrierea procedeului după schema aleasă (fig. 1) a aparatului de reacție, precum și datele obținute.

Soluția de azotat de amoniu 70%, rezultată ca fază intermediară în fabricarea nitrocalcarului, este adusă prin cădere liberă în vasul de dizolvare *1*. Peste această soluție se introduce cantitatea de uree corespunzătoare amestecului eutectic azotat de amoniu-uree.

Procesul de dizolvare a ureei în soluție de azotat de amoniu are loc sub agitare.

Cu ajutorul pompei centrifugale *2* soluția de azotat de amoniu-uree este transportată în aparatul de reacție *6*. Prin preaplinul vasului trece în răcitorul cu apă *7* și apoi în vasul-tampon *3*. La temperatura de 20—25°C, soluția este preluată de pompa centrifugală *4* și reciclată în vederea absorbției amoniacului și bioxidului de carbon, prin vasul de reacție

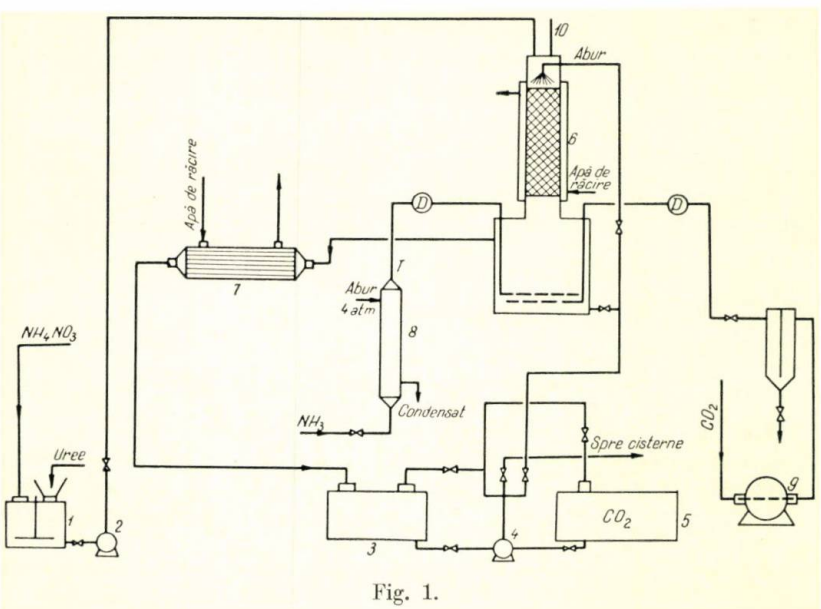


Fig. 1.

6 şi prin răcitorul 7 pentru îndepărtarea căldurii de reacţie.

Amoniacul lichid, provenit de la rezervoarele de depozitare, este trecut sub formă de gaz cu ajutorul vaporizatorului de amoniac 8, agentul de încălzire fiind aburul de 4 atm.

Amoniacul gazos barbotează printr-un distribuitor de amoniac perforat în soluţia de azotat de amoniu şi uree în vasul de reacţie 6.

Pe de altă parte, bioxidul de carbon, la o presiune de circa 0,3 atm, barbotează concomitent cu amoniacul printr-un distribuitor separat. Presiunea este realizată cu ajutorul suflantei 9.

Conductele pentru amoniac şi bioxid de carbon sînt prevăzute cu aparate de măsură a debitelor de gaze.

Măsurarea temperaturii în diverse puncte ale instalaţiei s-a făcut cu ajutorul termometrelor industriale.

Reciclarea soluţiei, precum şi barbotarea amoniacului şi bioxidului de carbon au loc pînă în momentul desăvîrşirii reacţiei (constatată prin compoziţia chimică a soluţiei), după care produsul este depozitat în rezervorul 5, procesul fiind discontinuu.

Aparatul de reacţie folosit în cercetare a avut următoarele dimensiuni:

— Vasul pentru barbotare simplu:

$D = 800$ mm;
$H = 750$ mm;
$H_{util} = 500$ mm.

— Coloana de absorbţie cu manta de răcire:

$D = 200$ mm;
$H = 2\,500$ mm.

— Pe o înălţime de 2 200 mm coloana a fost prevăzută cu umplutură de inele Raschig de $25 \times 25 \times 10$ mm.

Datele pentru un număr de trei încercări privind durata procesului, pierderile de amoniac şi de bioxid de carbon, precum şi productivitatea aparatului sînt redate în tabela 2.

O influenţă deosebită asupra pierderilor de amoniac şi de bioxid de carbon a exercitat-o densitatea de stropire. În experienţele efectuate s-a lucrat la valori ale densităţii de stropire cuprinse între 3,5 şi 6 $m^3/m^2/h$.

La o densitate de stropire de peste 6 $m^3/m^2/h$ a avut loc fenomenul de înecare a coloanei, dată fiind şi presiunea joasă realizată de suflantă.

Tabela 2

Parametrii	Încercarea		
	1	2	3
Debit de amoniac, Nm^3/h	17	18	21,5
Debit de bioxid de carbon, Nm^3/h	6,0	7,0	8,0
Durata procesului, h	7,5	8	7
Pierderi de amoniac, %	3,47	3,99	4,83
Pierderi de bioxid de carbon, %	5,63	7,96	9,97
Productivitatea aparatului, $kg/m^3/h$	525	612	684

Tabela 3

Compoziţia fizico-chimică	Rezultatele obţinute în laborator	Rezultatele obţinute în instalaţia-pilot
Amoniac labil, g/l	83,4	85,2
Bioxid de carbon legat, g/l	80	79,8
Uree, g/l	404	423,5
Azotat de amoniu, g/l	564	496,5
Apă, g/l	205	203,9
Densitatea la 20°C, g/cm^3	1,252	1,258
Temperatură de cristalizare, °C	—17	—16
Tensiune de vapori la 40°C mm col. Hg	30,6	61,6
Viscozitate la 25°C, cP	—	7,2
Căldură specifică, cal/gr. °C	—	0,7

Tabela 4

Materiile prime	Consumul specific realizat în laborator	Consumul specific realizat în instalaţia-pilot
Azotat amoniu, 100%	0,4050	0,3979
Uree, 100%	0,3020	0,3295
Amoniac, 100%	0,0610	0,0695
Bioxid de carbon, 100%	0,0071	0,0687

Tabela 5 [23]

EFICACITATEA CARBOAMONIACAŢILOR ÎN COMPARAŢIE CU AZOTATUL DE AMONIU LA GRÎUL DE TOAMNĂ, SOIUL BEZOSTAIA*, LA STAŢIUNEA SIMNIC-CRAIOVA

Tratament	Fără agrofond			Agrofond 300 super. kg/ha			Agrofond 300 super. + 100 kg sare potasică, kg/ha		
	prod., kg/ha	dif., kg/ha	%	prod., kg/ha	dif., kg/ha	%	prod., kg/ha	dif., kg/ha	%
Neîngrăşat (Mt)	1 232	—	100	1 345	—	100	1 361	—	100
Carboamoniacaţi N45	2 094	862	170	2 199	854	164	2 495	1 098	181
Azotat de amoniu N45	1 739	507	141	1 963	618	146	2 128	767	156
Carboamoniacaţi N90	2 390	1 158	194	2 480	1 135	184	2 479	1 118	182
Azotat de amoniu N90	1 750	526	143	1 803	458	134	2 019	658	148

* Experienţele au fost executate de L. P o p.

Tabela 6 [23]

EFICACITATEA CARBOAMONIACAȚILOR ÎN COMPARAȚIE CU AZOTATUL DE AMONIU LA PORUMB *, LA STAȚIUNEA SIMNIC-CRAIOVA
HD 306 ANUL 1963

Tratament	Fără agrofond			Agrofond 300 super. kg/ha			Agrofond 300 super. + 100 kg sare potasică, kg/ha		
	prod., kg/ha	dif., kg/ha	%	prod., kg/ha	dif., kg/ha	%	prod., kg/ha	dif., kg/ha	%
Neîngrășat (Mt)	3 414	—	100	3 362	—	100	3 350	—	100
Carboamoniacați N45	3 837	423	112	4 267	905	127	4 242	892	127
Azotat de amoniu N45	4 283	869	126	4 287	925	128	4 592	1 242	137
Carboamoniacați N90	4 661	1 247	137	4 612	1 250	137	5 007	1 657	150
Azotat de amoniu N90	3 927	513	115	3 586	224	107	3 949	599	118

* Experiențele au fost executate de L. P o p.

Pierderile minime de amoniac (4%) s-au înregistrat la o densitate de stropire de 5,2 $m^3/m^2/h$.

Compoziția chimică a produsului, precum și consumurile specifice de materii prime stabilite în instalația-pilot au verificat datele de laborator.

Din tabelele 3 și 4 rezultă caracteristicile produsului, compoziția chimică, precum și consumurile specifice realizate.

În cursul experiențelor, precum și în condițiile de depozitare s-au făcut observații și măsurători pentru a se stabili rezistența la coroziune a materialelor din oțel carbon și PVC, materiale din care au fost confecționate cele mai multe aparate și conducte de legătură. Reactorul, precum și pompele de transport al soluțiilor de azotat de amoniu și uree au fost confecționate din oțel inoxidabil (V2A).

În condițiile dinamice de experimentare în instalații-pilot, atît oțelul carbon cît și metalele din PVC s-au dovedit ca foarte rezistente față de soluțiile de carboamoniacați, așa cum de altfel au fost rezistente și în condițiile statice de laborator.

Eficiența carboamoniacaților ca îngrășămînt s-a constatat prin experimentările efectuate atît la punctele de experimentare ICECHIM cît și la stațiunile experimentale agricole ale C.S.A.. îngrășămîntul fiind aplicat la culturile de porumb, cartofi, floareasoarelui, sfeclă de zahăr, grîu și fînețe.

Din rezultatele comunicate de Consiliul Superior al Agriculturii [24] s-a constatat că noul îngrășămînt cu azot, carboamoniacații, s-a comportat în majoritatea cazurilor cu o eficiență asemănătoare

Tabela 7 [24]

EFICACITATEA ÎNGRĂȘĂMINTELOR LICHIDE COMPARATIV CU CELE SOLIDE LA GRÎU, DUPĂ PORUMB BEZOSTAIA *

Variantele experienței	Fundulea 1963		Stefănești-Argeș 1963,	
	producție, kg/ha	%	producție, kg/ha	%
Martor *	1 854	100	1 670	100
N_{80} — amoniac anhidru	2 610	141	2 332	139
N_{80} — ape amoniacale	2 597	140	2 932	175
N_{80} — azotat de amoniu	2 314	124	2 352	—
N_{80} — carboamoniacați	2 690	145	3 052	182

* Fond de bază: $P_{40}K_{40}$.

Tabela 8 [24]

EXPERIENȚE CU ÎNGRĂȘĂMINTE LICHIDE APLICATE LA SFECLA DE ZAHĂR

Variantele experienței	Stația experimentală Lovrin			Stația experimentală Podul Iloaiei		
	producție de rădăcini			producție de rădăcini		
	kg/ha	%	kg / kg s.a.	kg/ha	%	kg / kg s.a.
Martor	25 022	100	—	30 625	100	—
NH_3 anhidru						
40 kg azot la arături						
40 kg azot la semănat	36 423	104	17,5	33 825	110	40,0
Ape amoniacale						
40 kg azot la arături						
40 kg azot la semănat	38 524	110	44,0	38 825	127	102,0
Azotat de amoniu						
40 kg azot la arături						
40 kg azot la semănat	38 174	109	39,0	35 525	116	61,0
Carboamoniacați						
40 kg azot la arături						
40 kg azot la semănat	39 225	112	52 0	41 850	137	140,0

Tabela 9 [26]

EFICACITATEA CARBOAMONIACAȚILOR ÎN COMPARAȚIE CU AZOTATUL DE AMONIU LA PORUMB BOABE, CARTOFI FÎNEȚE, ÎN CADRUL PUNCTELOR EXPERIMENTALE ICECHIM

Anul 1961—1963 Comunicare V. Mureșanu

Porumb boabe	Făgăraș		Medgidia	
	kg/ha	%	kg/ha	%
Martor	2 972	—	3 408	—
Azotat de amoniu	3 875	133	4 313	126
Carboamoniacați	3 908	134	4 315	126

Cartofi	Făgăraș		Baia Mare		Pleasa	
	kg/ha	%	kg/ha	%	kg/ha	%
Martor	22 410	—	6 400	—	13 600	—
Azotat de amoniu	27 208	121,4	11 170	183	16 690 (fără aprofund.)	122
Carboamoniacați	29 075	129	12 900	190	16 990	124

Fînețe	Făgăraș	
	kg/ha	%
Martor	7 038	—
Azotat de amoniu	8 722	123
Carboamoniacați	8 749	124

celei a îngrășămintelor cu azot solide, iar în unele cazuri eficiența a fost chiar mai mare.

Pentru exemplificare se prezintă ultimele date obținute de C.S.A. în anul 1963 la diferite stațiuni experimentale. Acestea sînt redate în tabelele 5 și 6 [23], 7 și 8 [24].

Din comunicarea prof. Pîntea (Institutul agronomic «I. Ionescu de la Brad» — Iași) reiese că aplicarea carboamoniacaților la floarea-soarelui poate substitui azotatul de amoniu ca îngrășămînt cu azot, influențînd pozitiv procentajul de ulei și de azot din semințele de floarea-soarelui în măsură egală cu azotatul de amoniu [25]. În tabela 9 se dau și rezultatele medii obținute în punctele de cercetare experimentale ICECHIM timp de trei ani [26].

Obținerea carboamoniacaților prezintă o serie de avantaje față de alte tipuri de îngrășăminte, și anume:

— elimină caracteristicile negative ale unor îngrășăminte solide, ca: higroscopicitate, aglomerare, pericol de explozie etc;

— permite o dozare uniformă a elementelor nutritive, precum și introducerea concomitentă a microelementelor și insectofungicidelor;

— valorifică CO_2 deșeu din industria amoniacului;

— permite mecanizarea complexă a operațiilor de aplicare a îngrășămintelor;

— utilizează o tehnologie simplă cu utilaje realizabile la un preț de cost redus, dat fiind materialul folosit — oțelul carbon;

— tensiunea mică de vapori a soluțiilor face ca pierderile de amoniac în timpul depozitării, transportului și încorporării în sol să fie minime, iar rezistența ridicată a oțelului carbon la coroziune face posibilă utilizarea acestuia atît în fabricare cît și în celelalte operații: depozitare, transport, încorporare;

— consumurile specifice de materii prime duc la obținerea unui produs cu un conținut de 33% N, care este realizabil la un preț de cost comparabil cu cel al azotatului de amoniu, așa cum au arătat studiile tehnico-economice întocmite.

Bibliografie

1. Avdonin, N. S. În: Rev. Intern. pentru agric. Buc.-Moscova, nr. 5, mai 1961, p. 203.
2. Baranov, P. În: Zemledelie, nr. 23, 1961, p. 47.
3. Promîșlennosti Mineralnîh Udobrenii, Goshimizdat, 1958, p. 296.
4. Makarov, I. În: Rev. Intern. pentru agric. Buc.-Moscova, nr. 2, febr. 1960, p. 132.
5. Benari, S. Fabricarea și folosirea îngrășămintelor lichide. București, I.D.T., 1960, p. 130.
6. Feodorov, V. S. În: Pravda, nr. 327, febr. 1962, p. 5.
7. Kostandov, L. În: Him. prom., nr. 2, febr. 1962, p. 10.
8. Ajusoaie, D. Aspecte ale chimizării agriculturii în R.D.G. București, I.D.T., 1962, p. 38.
9. Tablan, I. Realizări în cercetarea, fabricarea și utilizarea îngrășămintelor chimice din R.P.R. București, I.D.T., 1959, p. 138.
10. Vilesov, G. I., Ganz, S. N. și Lopatin, L. V. În: Udobrenie i urojai, nr. 12, dec. 1958, p. 30.
11. Simakin, A. I. și Belaș, E. K. În: Udobrenie i urojai, nr. 7, iul. 1959, p. 8.
12. Demidenko, I. G. și Prokopenko, I. I. În: Zemledelie, nr. 1, ian. 1961, p. 12.
13. Volfkovici, S. A. În: Vestn. AN SSSR, nr. 9, sept. 1962, p. 30
14. * * * În: Industrie Chimique Belge, nr. 1, ian. 1961, p. 91.
15. Man, M. și Benari, S. În: Rev. Chim., nr. 6, iun. 1961, p. 324.
16. Saruhanian, T. A. și Belopolski, A. P. În: J. prikl. himii, nr. 2, febr. 1954, p. 142; nr. 7, iul. 1954, p. 712; nr. 8, aug. 1954, p. 822.
17. Zapolskaia, L. M., Bolșekov, A. G. și Grasiuk, G. N. În: J. prikl. himii, nr. 5, mai 1961, p. 1 040; nr. 9, sept. 1961, p. 2 096; nr. 10, oct. 1961, p. 2 183.
18. Klevke, V. A. În: J. prikl. himii, nr. 12, dec. 1957, p. 1 725.
19. Iansevski, F. A. și Klevke, V. A. În: J. him. obș. Mendeleeva, nr. 5, mai 1962, p. 534.
20. Tolstoi, K. B. În: Zemledelie, nr. 4, apr. 1958, p. 34.
21. Turcin, F. V. Judkie azotnîe udobrenie M., Goshimizdat, 1958, p. 296.
22. Baranov, P. A., Korenkov, D. A. și Pavlovski, I. V. Îngrășăminte lichide cu azot. București, Ed. agrosilvică, 1962.
23. Hera, C. În: Probleme agricole, nr. 10, oct. 1961, p. 27.
24. * * * Comunicare scrisă din partea C.S.A. Secția de cereale și plante tehnice din 08.05.64, dosar 23.
25. Pîntea, C., Leonte, A., Untu, A. și Ciurea, G. Studiul eficienței îngrășămintelor noi — carboamoniacați — la floarea-soarelui. În: Comunicare la a X-a Sesiune științifică a Institutului agronomic-Iași, mart. 1964.
26. Mureșanu, V. În: Comunicare ICECHIM, laboratorul de control agrobiologic, oct. 1964.

Maria Ilie

DETERMINAREA ADERENȚEI PREPARATELOR FITOFARMACEUTICE DE PRĂFUIT

Eficiența unui preparat fitofarmaceutic întrebuințat sub formă de pulbere de prăfuit depinde nu numai de conținutul în substanță activă, ci și de cantitatea depusă pe suprafața plantei tratate și de durata prezenței ei pe această suprafață. Acești factori sînt în strînsă legătură cu două însușiri ale pulberii, și anume: în primul rînd, cu capacitatea ei de a adera de suprafață în momentul atingerii, la prăfuire; această proprietate, denumită de autorii străini «*Haftfähigkeit*» și «*initial retention*», o definim prin termenul *adezivitate*; în al doilea rînd, cu proprietatea pulberii de a rămîne aderentă de suprafață sub influența scuturării, a vîntului și a ploii, denumită «*Haftbeständigkeit*» (Haftfestigkeit), «*tenacity*» și «*adherence*» și pe care noi o numim *aderență*.

Autorii mai vechi, Görnitz [1] și Voelkel [2], atribuie o singură denumire întregului fenomen al fixării pulberii pe suprafața plantei. Trappmann și Tomaszewski [3], Martin [4] și Zeumer [5] deosebesc net cele două proprietăți definite anterior.

Fixarea granulelor de pulbere pe o suprafață solidă se datorește forței de adeziune dintre moleculele substanțelor care aderă, precum și forței de atracție electrică. Aceste forțe variază în raport cu mărimea granulelor și depind de forma lor, precum și de alți factori; de aceea măsurarea intensității lor este foarte dificilă.

Pentru necesitățile practice interesează aprecierea de ansamblu a fenomenului și îndeosebi a aderenței, deoarece adezivitatea este mult mai greu de evaluat.

Aderența unei pulberi depinde în mare măsură de natura și structura suprafeței pe care se află, și anume: dacă suprafața este netedă sau aspră, dacă este acoperită cu ceară sau cu peri etc.

Măsurarea aderenței în industrie și în laboratoarele oficiale de control trebuie să se facă printr-o metodă rapidă și reproductibilă, pentru ca rezultatele să poată fi comparate. Majoritatea autorilor care s-au ocupat cu această problemă au adoptat o metodă bazată pe determinarea cantității de pulbere rămasă pe o suprafață-standard, după ce aceasta a fost scuturată cu o anumită forță.

Bazîndu-se pe acest principiu, Görnitz [1] a construit un aparat format dintr-o placă de oțel inoxidabil (Nirosta) lustruită, cu o grosime de 1,5 mm prevăzută cu un cadru de lemn fixat de un stativ cu o înclinare de 68°. Suprafața plăcii este împărțită în două părți egale, de cîte 500 cm² fiecare, iar în spatele ei se află un dispozitiv de lovire.

Zeumer [5] a perfecționat acest aparat modificînd modul de fixare a plăcii pe stativ. A înlocuit balamalele care legau cadrul direct de stativ prin tampoane de cauciuc, care permit plăcii să oscileze în jurul unei poziții de repaus, și astfel se obține o scuturare uniformă, iar rezultatele devin mai concordante.

Stabilirea aderenței unui preparat trebuie efectuată în raport cu o substanță-etalon. În acest scop autorii citați folosesc un talc «test» de o calitate bine definită.

Cantitățile de talc-etalon și de preparat, căzute sau rămase pe placă după lovire, nu pot fi direct utilizate ca măsură a aderenței. Görnitz [1] a introdus expresia «indice de aderență», exprimat prin formula:

$$x = \frac{100\,M}{T}, \qquad (1)$$

în care M este cantitatea de preparat, iar T cantitatea de talc rămasă aderentă. Rezultatele calculate cu această formulă depind de aderența talcului folosit.

După Zeumer [5] nu există o proporționalitate directă între aderența preparatului și a talcului, iar indicele de aderență nu dă o imagine clară asupra calității unui preparat. Acest autor propune ca aderența să fie exprimată în procente și raportată la un talc-etalon cu o aderență de 50%.

Notînd cu P_a masa preparatului rămas aderent de placă, cu P_c — masa preparatului căzut, iar cu T_a și T_c — masele respective de talc, se calculează în procente aderența preparatului și a talcului:

$$x = \frac{100\,P_a}{P_a - P_c} \qquad (2) \qquad t = \frac{100\,T_a}{T_a - T_c} \qquad (3)$$

Valorile astfel obținute sînt influențate de gradul de lustruire al plăcii metalice, de unele diferențe la construcția aparatului și de starea higrometrică a aerului. De aceea, rezultatele determinărilor diferă

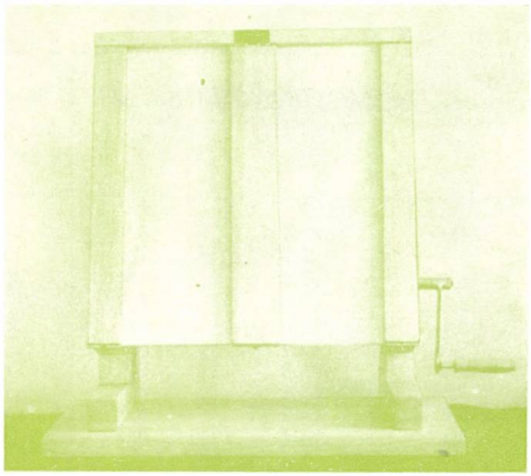


Fig. 1

chiar și în cazul unui talc-etalon, care în condiții « normale » are o aderență de 50%.

Pentru a elimina influența acestor factori și a obține valori comparabile, rezultatele determinărilor efectuate cu un anumit aparat și într-o atmosferă cu un anumit grad de umiditate, paralel asupra preparatului și a talcului-etalon, trebuie să fie recalculate pentru o aderență de 50% a talcului:

$$Y = \frac{50x\ (100-t)}{50t - x\ (50-t)} \qquad (4)$$

Valoarea Y, adică aderența preparatului raportată la aderența de 50 % a talcului-etalon, este independentă de condițiile de lucru și poate servi pentru caracterizarea pulberii cercetate.

În formula (4) se introduc mediile valorilor x și t ale fiecărei serii de repetiții în parte. Valorile care diferă cu mai mult de 10% față de valoarea medie nu se iau în considerație.

În cursul cercetărilor efectuate pentru a stabili caracteristicile preparatelor fitofarmaceutice de prăfuit s-a studiat și aderența, utilizînd un aparat după modelul descris de Z e u m e r, care a fost executat în atelierele întreprinderii de material didactic a Ministerului Invățămîntului. Placa metalică la care se fixează pulberea este din oțel inoxidabil de 2 mm grosime, bine lustruită, fixată de stativ cu o înclinare de 72°.

Aparatul folosit de noi pentru determinarea aderenței este dat în figurile 1 și 2, unde se văd amănuntele de construcție. Fiecare dintre cele două porțiuni utile ale plăcii de oțel are dimensiunile de 13/37, 5 cm. Ciocanul de lovire are greutatea de 90 g, unghiul maxim de deplasare față de poziția de echilibru este de 54°, iar lungimea barei de susținere este de 16 cm.

Pentru a determina aderența unui preparat se repartizează uniform 100 mg din el pe una dintre jumătățile plăcii. Pe cealaltă jumătate se repartizează aceeași cantitate din talcul-etalon. Operația se face cu ajutorul unor site dreptunghiulare lungi de 16 cm și late de 6 cm, cu latura interioară a ochiurilor de 0,3 cm.

Prin experiențe repetate s-a stabilit că se poate repartiza pe fiecare suprafață cantitatea de 100 mg, întinzînd în strat subțire pe fiecare sită o cantitate de 140 mg din preparat și din talcul-etalon. Se cîntărește un exces, deoarece la aducerea aparatului în poziția de lucru o parte din cantitatea pulverizată se pierde.

Pulverizarea se face fixînd aparatul astfel încît placa să fie în poziție orizontală, trecînd încet sita de la un capăt la altul al fiecărei suprafețe.

Tabela 1

ADERENȚA TIPURILOR DE TALC

Tip	Suprafața plăcii	Media a 5 determinări, t %	Deviația-standard, S_t	Observații
Talc A calitatea I	stînga	66	6,9	
	dreapta	68	1,3	
Talc A calitatea a II-a, alb	stînga	75	3,3	
	dreapta	76	3,3	
Talc A calitatea a II-a, cenușiu	stînga	60	2,9	ales ca etalon
	dreapta	59	2,1	
Talc B	stînga	57	2,0	
	dreapta	61	2,8	

Se așteaptă 10 min pentru a se ajunge la o depunere completă și apoi se aduce aparatul în poziția de lucru. Se lovește de 10 ori cu ciocanul din spatele plăcii, avînd grijă ca după fiecare lovire să se aștepte un minut, pentru a cădea toate particulele desprinse de pe placă.

Particulele de preparat, respectiv de talc-etalon, care cad se prind în nacele speciale de o lungime egală cu jumătatea plăcii, tarate în prealabil sau pe hîrtie lucioasă, din care sînt apoi trecute în fiole tarate și se cîntăresc.

După captarea particulelor căzute în urma celor 10 lovituri se detașează cu o pensulă particulele

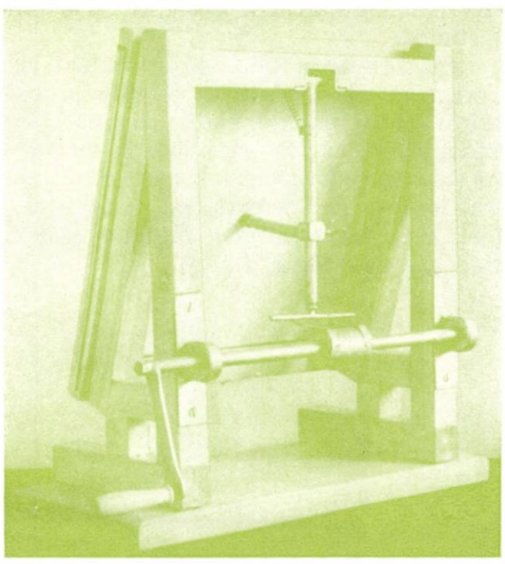


Fig. 2

Tabela 2

ADERENȚA UNOR PREPARATE DE PRĂFUIT

Preparat	Substanță activă	Aderența preparatului x, %	Deviația-standard, S_x	Aderența talcului-etalon t, %	Deviația-standard, S_t	Aderența preparatului raportată la aderența 50% a talcului	Deviația-standard, S_y	Deviația relativă standard, S_y, %
I	HCH	95,2	2,0	64,3	4,00	91,4	3,0	3,2
II	HCH	82,4	4,2	65,3	3,7	71,2	7,4	10,4
III	HCH	35,1	5,3	63,4	4,4	23,3	4,9	20,9
IV	HCH	52,2	1,6	61,6	2,1	40,1	3,3	8,1
V	HCH	30,6	3,9	62,1	3,4	21,6	4,6	21,4
VI	DDT	57,3	3,9	59,8	5,0	47,7	3,6	7,6
VII	DDT	59,6	1,9	62,1	2,5	45,3	2,8	6,2
VIII	DDT-HCH	67,7	2,7	59,3	1,9	59,1	3,7	6,3
IX	HCH	73,5	4,1	60,2	1,6	64,7	4,5	6,9
X	Captan	92,8	1,9	58,8	5,1	91,1	3,3	3,6

Deviația-standard relativă medie 10%.

care au rămas fixate pe fiecare suprafață în parte și se cîntăresc de asemenea. Operația de prăfuire și lovire se repetă de 5—6 ori pentru fiecare preparat, răspîndind de fiecare dată pe una din suprafețe preparatul, iar pe cealaltă talcul-etalon.

Înaintea fiecărei măsurători, placa trebuie să fie bine spălată cu un tampon de vată înmuiat în alcool, și apoi uscată cu o cîrpă curată care nu lasă scame.

Talcul-etalon trebuie să fie uscat în prealabil la 110°C, altfel din cauza umidității nu se obțin valori reproductibile.

Pentru a controla uniformitatea suprafețelor și dacă ciocanul lovește uniform, s-a prăfuit pe ambele suprafețe același talc și s-au găsit valori foarte apropiate pentru aderență, după cum rezultă din tabela 1.

Pentru a alege un talc-etalon s-a determinat aderența diferitelor tipuri de talc provenite din țară și s-a ajuns la concluzia că cel mai indicat este talcul tip A, calitatea a II-a, cenușiu, STAS 1901—50, cu un reziduu de 12% pe sita cu 4 900 ochiuri/cm². Acest talc are o aderență apropiată de cea a talcului indicat în literatura de specialitate, și valorile obținute se reproduc mai bine decît în cazul celorlalte tipuri studiate.

În raport cu acest talc s-a determinat aderența unor preparate de prăfuit de diferite proveniențe, din țară și din străinătate, notate cu numerele I—X.

Determinările au fost efectuate în modul descris apoi s-a calculat cu formula lui Z e u m e r [3] aderența preparatelor față de aderența 50% a talcului-etalon. În tabela 2 se dau rezultatele obținute și deviațiile-standard ale valorilor x, t și y.

Concluzii

Din determinările executate rezultă că lucrînd în condiții bine definite, cu un anumit aparat, aderența talcului ales ca etalon se menține constantă, cu mici variații datorită stării higrometrice a atmosferei.

Aderența celor zece preparate studiate variază între 20 și 90 %, dacă este raportată la o aderență de 50% a talcului-etalon.

Reproductibilitatea rezultatelor este bună, cu o eroare de 3—5%, eroarea relativă este de 3—10 %, dar în cazul preparatelor cu aderență mică poate ajunge pînă la 21%.

Aparatul descris poate fi deci folosit pentru a aprecia comparativ aderența preparatelor fitofarmaceutice.

Bibliografie

1. G ö r n i t z, K. Ein neues Verfahren zur Feststellung der Haftfähigkeit von Verstäubungsmitteln. În: Anz. Schädlingskunde, **3**, 1927 p. 101—103.
2. V o e l k e l, A. Methoden zur Prüfung von Pflanzenschutzmitteln. II. Mitteillung. Die Bestimmung der Haftfähigkeit von Stäubemitteln. În: Arb. a. d. Biol. Reichsanst. **17**, nr. 3, mart. 1929, p. 253—272.
3. T r a p p m a n n, W. și T o m a s z e w s k i, W. Allgemeine Richtlinien für die Prüfung von Insektiziden. În: Mitt. Biol. Reichsanstalt, nr. 55, 1937, p. 81—142.
4. M a r t i n, H. The scientific principles of plant protection, 1948, Ed. 3, Arnold, London.
5. Z e u m e r, H. Die Bestimmung der Haftfestigkeit von Stäubemitteln. În: Nachr. Deutsch. Pflanzenschutzdienst Braunschweig, **16**, nr. 2, febr. 1954, p. 17—23.

H. Oleinek

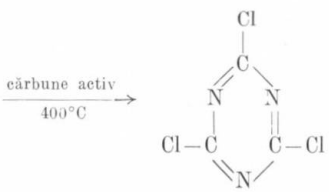
STUDIUL CLORURĂRII ACIDULUI CIANHIDRIC

Importanța clorcianului și a clorurii de cianuril

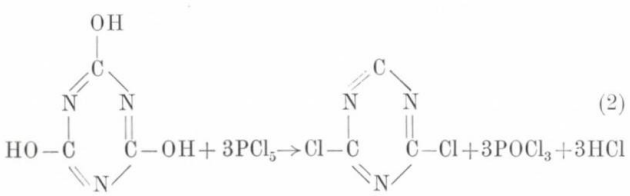
Produsul principal în reacția de clorurare a acidului cianhidric este clorcianul, care prin trimerizare trece în clorura de cianuril, intermediarul cel mai important în sinteza unor ierbicide de o deosebită eficacitate. Pentru a da o imagine asupra eficacității lor, se va aminti că numai 1—5 kg din aceste ierbicide [a căror denumire comercială este simazin (I), atrazin (II) și propazin (III) etc.], împrăștiate pe o suprafață de un hectar de porumb, distrug plantele ierbacee necultivate (buruienile) pe o întreagă perioadă vegetativă, acționînd chiar și în perioada vegetativă următoare [1].

În afară de aceasta, clorura de cianuril se întrebuințează la sinteza unor produși de înălbire optică (de tip Blankophor), la sinteza unor medicamente cu acțiune bactericidă și anticanceroasă, la sinteza unor coloranți diclortriazinici (de tip « Procion »), la sinteza de explozibili și de substanțe active de suprafață.

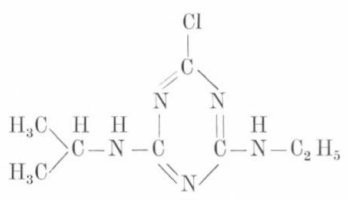
Clorura de cianuril poate fi concepută formal ca trimerul ciclic al clorcianului sau ca tricolorura acidului cianhidric (IV):



(1)

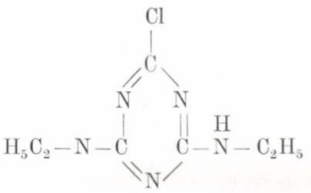


(2)



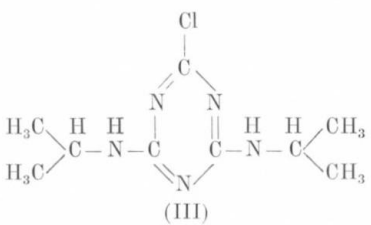
(I)

Atrazin
(2-clor-4-etilamino-6-izopropilamino-1,3,5-triazina)



(II)

Simazin
(2-clor-4,6-dietilamino-1,3,5-triazina)



(III)

Propazin
(2-clor-4,6-diizopropilamino-1,3,5-triazina)

Acestea sînt și metodele de sinteză a clorurii de cianuril, prima fiind utilizată atît în industrie cît și în laborator, a doua fiind exclusiv o metodă de laborator.

Sinteza clorcianului

Problema sintezei clorcianului este tratată parțial în literatura de specialitate începînd din anul 1924 [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8]. În principiu, clorcianul se prepară din clor și acid cianhidric sau o sare a acidului cianhidric (NaCN, KCN, HgCN). Diferă însă prin modul de realizare a sintezei, adică catalitic, fotochimic sau electrochimic, apoi prin modul de adăugare a reactanților, prin raportul dintre clor și acid cianhidric. Sinteza se poate executa la temperaturi cuprinse între — 10 și + 40°C în soluție apoasă sau în solvenți organici.

Sinteza poate fi realizată din punct de vedere tehnologic în sistem discontinuu sau continuu.

Reacția care are loc poate fi redată prin următoarea ecuație generală:

$$MeCN + Cl_2 \rightarrow ClCN + MeCl.$$

$$Me = Na,\ K,\ Hg,\ H.$$

Cînd Me = Na, K, sau Hg, în amestecul de reacție se adaugă săruri de zinc pentru evitarea formării paracianului $(CN)_x$.

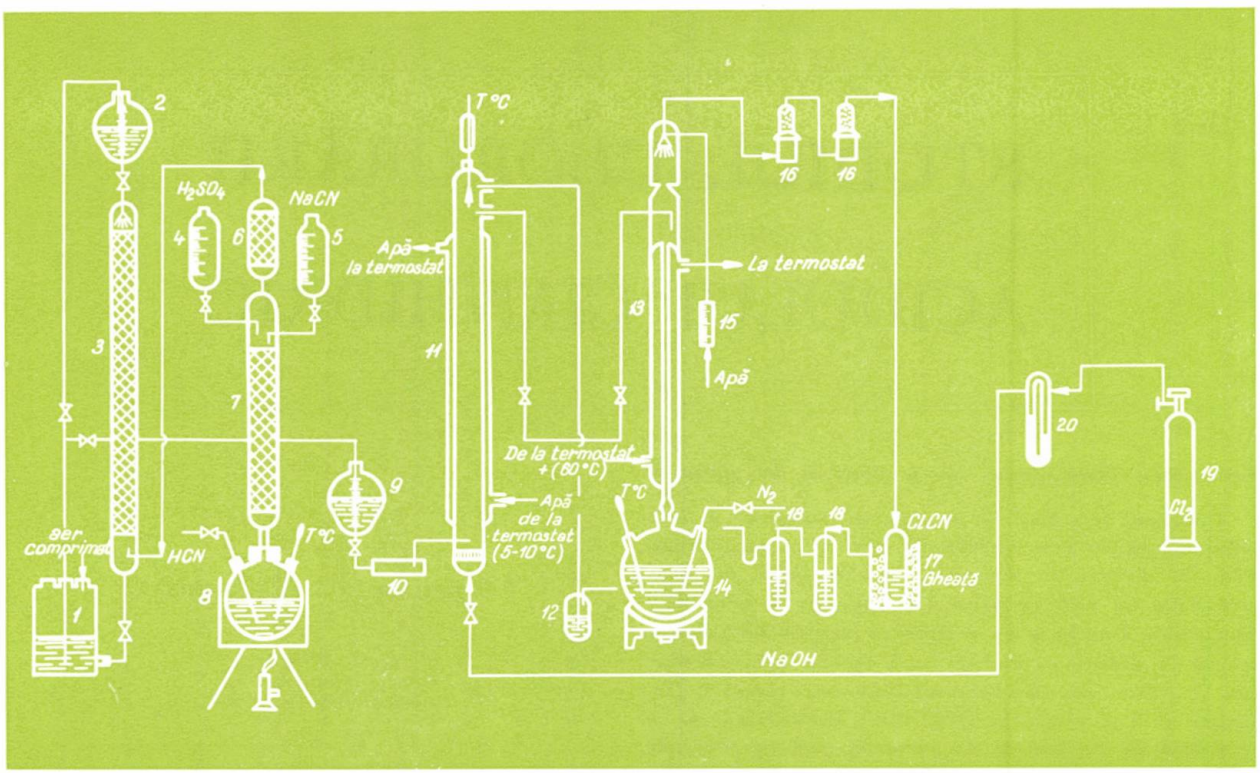


Fig. 1. Instalația de laborator pentru sinteza ClCN:

1 — vas Woulff pentru soluția apoasă de HCN; *2* — pîlnie de dozare a apei pentru saturare cu HCN; *3* — coloană pentru saturarea apei cu HCN; *4* — vas dozare H_2SO_4; *5* — vas dozare NaCN; *6* — separator de apă din HCN; *7* — coloană de generare a HCN; *8* — blazul coloanei de generare a HCN; *9* — pîlnie de dozare a soluției de HCN; *10* — pompă de dozare a soluției de HCN; *11* — coloană de clorurare; *12* — închidere hidraulică; *13* — coloană de distilare; *14* — blazul coloanei de distilare; *15* — rotametru pentru apă; *16* — turn cu $CaCl_2$ pentru uscarea ClCN; *17* — vas de captare a clorcianului; *18* — închidere hidraulică; *19* — butelie de clor; *20* — flowmetru.

Dintre variantele existente în literatura de specialitate, cea mai largă aplicare o are clorurarea acidului cianhidric în soluție apoasă în sistem continuu (în special în industrie). Aceasta este o metodă modernă, care permite largi posibilități de automatizare.

Datele din literatura de specialitate care se referă la acest procedeu sînt însă sumare și contradictorii. Din această cauză a fost necesar un studiu de laborator amănunțit.

Partea experimentală

S-a folosit instalația redată în figura 1. În principiu ea este alcătuită din următoarele părți mari: generarea acidului cianhidric; sinteza clorcianului; distilarea clorcianului; uscarea clorcianului; lichefierea clorcianului.

Modul de lucru

În vasul Woulff *1* se introduce o cantitate de apă care se montejusează în pîlnia de dozare *2*. În coloana *7* se generează acid cianhidric, care se barbotează la partea inferioară a coloanei *3* în contracurent cu apa din pîlnia *2*. Soluția de acid cianhidric se recepționează în vasul Woulff *1*. De aici soluția este transvazată în pîlnia *9*. Cu ajutorul pompei de dozare *10* soluția de acid cianhidric este dozată în coloana *11*, în echicurent cu clor gazos, măsurat în flowmetrul *20*. Soluția clorurată, care conține clorcian, acid clorhidric și clor gazos, este introdusă în coloana de distilare *13*. În această coloană se realizează separarea clorcianului. O parte importantă a instalației o reprezintă turnurile de uscare *16*, umplute cu clorură de calciu. După uscare, clorcianul este recepționat într-un vas cilindric *17*, cu fund bombat, cu două gîturi. Acest vas este răcit cu un amestec răcitor la —20°C.

Mecanismul de reacție

Mecanismul unui proces de halogenare poate să se desfășoare heterolitic (ionic) sau homolitic (radicalic). Într-un mediu cu o constantă dielectrică mare (apă, dimetilformamidă etc.) molecula de clor este disociată în felul următor:

$$Cl_2 + HOH = ClOH + HCl.$$

Dacă mediul de reacție are un *p*H acid, se formează următorul echilibru [10]:

$$HClO + H^+ \rightleftarrows Cl - \underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle |}{O^+}} - H \rightleftarrows H_2O + Cl^+$$

Ionul Cl^+ (criptoion), fiind un reactant puternic electrofil, atacă acidul cianhidric substituind hidrogenul:

$$Cl^+ + HCN \rightarrow \underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle |}{(H - CN)}} \rightarrow ClCN + H^+$$

Această reacție are loc numai în mediu acid, deoarece în mediu alcalin are loc următoarea transformare:

$$Cl_2 + 2NaOH \rightarrow NaCl + NaOCl + H_2O$$
$$NaOCl + NaCN \rightarrow NaOCN + NaCl$$
$$Cl_2 + NaCN + 2NaOH \rightarrow 2NaCl + NaOCN + H_2O$$

Aceasta indică instabilitatea clorcianului în mediu alcalin. Aceiași produși de reacție se formează prin hidroliza alcalină a clorcianului:

$$ClCN + 2NaOH \rightarrow NaCl + NaOCN + H_2O.$$

Se poate arăta că acidul hipocloros este o fază intermediară în formarea clorcianului, sintetizîndu-l pe acesta din urmă din hipoclorit de sodiu în mediu acid și din acid cianhidric:

$$NaOCl + HCl + HCN \rightarrow ClCN + H_2O + NaCl$$

În afară de capacitatea lui de a forma un ion de clor indus pozitiv, acidul hipocloros are și o anumită tendință de a se descompune dînd următoarele reacții [9]:

$$3HOCl = 2HCl + HClO_3$$
$$8HOCl = 2HClO_3 + 6HCl + O_2$$

Acidul cloric și oxigenul produs în felul acesta acționează asupra acidului cianhidric oxidîndu-l:

$$HCN + O \xrightarrow{H^+} HOCN.$$

Un alt aspect al sintezei clorcianului în mediu apos este descompunerea parțială a clorcianului în clorură de amoniu:

$$ClCN + H_2O \rightarrow \left[\begin{array}{l} Cl \\ | \\ C = O \\ | \\ NH_2 \end{array}\right] + H_2O \xrightarrow{H^+} CO_2 + NH_4Cl$$

clorură de carbamil

Cu cît concentrația în ioni de hidrogen este mai mare, cu atît descompunerea este mai avansată.

Într-un mediu cu o constantă dielectrică mică (în solvenți nepolari sau în fază gazoasă), reacția decurge printr-un mecanism radicalic (homolitic), care poate fi reprezentat în modul următor:

$$\text{Inițiere: } Cl_2 \xrightarrow[\text{termic}]{h\nu} Cl\cdot + Cl\cdot$$

În cazul clorurării acidului cianhidric propagarea se face în două moduri, a căror probabilitate de desfășurare este egală:

$$Cl\cdot + HCN \rightarrow HCl + CN\cdot \quad (I)$$
$$CN\cdot + Cl_2 \rightarrow ClCN + Cl\cdot$$
$$Cl\cdot + HCN \rightarrow ClCN + H\cdot \quad (II)$$
$$H\cdot + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl\cdot$$

În cazul hidrocarburilor alifatice și al nitrililor alifatici înconjurați de atomi de hidrogen este favorizată propagarea conform variantei (I). În cazul acidului cianhidric, probabilitatea de a încălzi un atom de hidrogen este aceeași sau chiar mai mică decît ciocnirea cu carbonul nitrilic, datorită volumului atomic redus al hidrogenului.

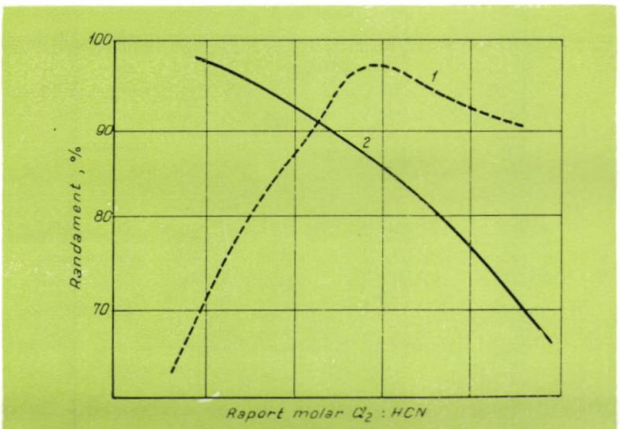


Fig. 2. Variația randamentului față de HCN și Cl_2 în funcție de raportul molar Cl_2: HCN:
1 — randament în clorcian față de HCN; *2* — randament în clorcian față de Cl_2.

Întreruperea lanțului se face în mod obișnuit, adică prin ciocnirea radicalilor între ei sau ciocnirea cu o moleculă neutră pe care o excită:

$$Cl\cdot + Cl\cdot \rightarrow Cl_2$$
$$Cl\cdot + CN\cdot \rightarrow ClCN$$
$$Cl\cdot + Cl\cdot + M \rightarrow Cl_2 + M^*$$
$$Cl\cdot + CN\cdot + M \rightarrow ClCN + M^*$$
$$CN\cdot + CN\cdot + M \rightarrow (CN)_2 + M^*$$

Studiul parametrilor principali ai reacției de clorurare a acidului cianhidric

a) Influența raportului dintre reactanți. Parametrul cel mai important în clorurarea acidului cianhidric s-a dovedit a fi raportul molar Cl_2: HCN. Pentru elucidarea influenței acestui raport s-a lucrat atît cu exces de clor cît și cu exces de acid cianhidric. Rezultatele experiențelor sînt reprezentate în diagrama din figura 2. În diagramă este redată variația raportului molar Cl_2: HCN în funcție de randament, calculat față de acid cianhidric și față de clor.

Din figura 2 se poate observa că curba variației randamentului în ClCN calculat față de acid cianhidric atinge un maxim, după care creșterea raportului molar Cl_2: HCN duce la micșorarea randamentului în ClCN. Același lucru se poate observa și în cazul urmăririi variației randamentului în ClCN calculat față de clor, cu deosebirea că aici creșterea are loc o dată cu micșorarea raportului Cl_2: HCN.

b) Influența acidului cianhidric. Acidul cianhidric influențează în două moduri asupra desfășurării reacției de clorurare:

— prin mărirea concentrației soluției;
— prin omogenitatea soluției.

Se va insista asupra celui de-al doilea aspect. Soluțiile apoase de HCN prezintă fenomenul de stra-

Tabela 1

REPARTIȚIA NEOMOGENĂ A ACIDULUI CIANHIDRIC ÎN SOLUȚII APOASE

Nr. exp.	Concentrația HCN, g/l		Diferența conc. HCN între straturi, g/l	Observații
	strat inferior	strat superior		
1	40,09	56,25	16	După o zi staționare
2	38,45	31,10	7,3	După recirculare
3	33,54	33,59	0,05	După transvazare pneumatică

tificare chiar dacă soluțiile au fost preparate prin barbotarea acidului cianhidric gazos într-o coloană în contracurent cu apa. Pentru prepararea unei soluții omogene este necesară o agitare energică. Efectul negativ al unei soluții neomogene se manifestă într-o instalație cu mers continuu, prin faptul că nu permite menținerea constantă a raportului molar, ceea ce are ca urmare obținerea unor date nereproductibile și impurificarea produsului final cu acid cianhidric. În tabela 1 este redată analiza HCN în două straturi diferite după o zi de staționare, după agitare și după transvazarea ei pneumatică.

c) Influența acidului clorhidric. S-a urmărit de asemenea influența acidului clorhidric asupra reacției de clorurare. Se poate observa că acidul clorhidric își manifestă influența asupra desfășurării sintezei clorcianului în două moduri contrare:

— Acțiunea catalitică a ionilor de hidrogen ai acidului clorhidric prezenți în soluție, care sînt necesari pentru a permite atacul electrofil al clorului indus pozitiv asupra acidului cianhidric.

— Acțiunea hidrolitică și de descompunere a acidului clorhidric asupra clorcianului. În apă cu pH = 7,0 hidroliza clorcianului este neînsemnată, crește însă cu creșterea concentrației ionilor de hidrogen, respectiv o dată cu scăderea pH. La concentrații în HCl cuprinse între 6 și 8 mol/l, hidroliza este practic completă, și clorura de amoniu precipită din soluție.

În tabela 2 se poate urmări influența negativă a concentrațiilor mari de HCl asupra randamentului.

d) Influența temperaturii. În principiu, reacția de clorurare a acidului cianhidric poate fi efectuată într-un interval larg de temperatură (—10 ... 40°C). Aceasta depinde atît de solventul în care se lucrează cît și de tipul reactorului întrebuințat. Dacă reactorul este folosit și ca distilator, se lucrează la temperaturi mai ridicate. Cînd reactorul este utilizat numai pentru efectuarea reacțiilor de clorurare se lucrează la temperaturi joase. Nu s-a putut constata o dependență a vitezei de reacție de temperatură în intervalul cercetat (+5... + 45° C).

e) Influența timpului de contact. Fiind o reacție cu mecanism criptoionic, clorurarea acidului cianhidric decurge cu viteză ridicată. Din această cauză viteza volumetrică cu care se lucrează este mare, respectiv timpul de contact foarte scurt. Cu timpi de contact între 20 și 60 s s-au obținut randamente care depășesc valoarea de 90%.

Separarea și purificarea clorcianului

Separarea clorcianului din mediu de reacție se face prin distilare. Dacă soluția apoasă de acid cianhidric nu a fost clorurată complet, ea conține acid cianhidric nereacționat, care distilă împreună cu clorcianul, avînd volatilitatea apropiată de aceasta.

Prezența acidului cianhidric în clorcian duce la otrăvirea catalizatorului de trimerizare. De aceea se impune un control riguros al prezenței acidului cianhidric în clorcianul distilat. De asemenea trebuie înlăturate urmele de apă din clorcian, deoarece aceasta duce la hidroliza clorurii de cianuril în timpul trimerizării, provocînd dezactivarea catalizatorului.

Îndepărtarea acidului cianhidric se poate face atît prin spălare cu apă în coloana de distilare, cît și prin agitarea clorcianului cu ZnO, care complexează acidul cianhidric, și distilare ulterioară la —20°C. Apa se îndepărtează prin uscare în turnuri umplute cu $CaCl_2$ sau, mai bine, cu site moleculare.

Clorcianul preparat are o puritate cuprinsă între 95 și 98%, restul pînă la 100% fiind acid clorhidric, care nu deranjează reacția de trimerizare ci, dimpotrivă, o activează.

*

Datele obținute în laborator au fost încercate într-o instalație-pilot cu o capacitate de 40 t/an la Institutul «CHIMIGAZ» — Mediaș. Încercările în pilot au confirmat justețea și reproductibilitatea acestor date la scară mărită. Studiul prezintă o importanță deosebită prin faptul că clorcianul reprezintă, așa cum s-a arătat în partea introductivă, materia primă pentru sinteza clorurii de cianuril, intermediarul principal în sinteza ierbicidelor de mare eficacitate și a altor substanțe cu o largă întrebuințare.

Tabela 2

INFLUENȚA CONCENTRAȚIILOR DE HCl ASUPRA RANDAMENTULUI DE CLORCIAN

Nr. exp.	Concentrația HCl, g/l		Randament, %
	inițial	final	
216	95,4	144	70,0
214	15,2	57,8	99,0

Bibliografie

1. Melnikov, N. N. și colab. În: Him. prom. nr. 10, oct. 1961, p. 703.
2. Houben-Weyl, **5**, partea 3, Halogenverbindungen Fluor und Chlor, p. 633.
3. *** Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, **5**, p. 624 și 665.
4. Held, A. În: Bul. Soc. Chim. France, **17**, 1897, p. 287.
5. Moureau, M. Ch. În: Ann. d. Chem. u. Pharmazie **141**, p. 122.
6. Zappi, E. V. În: Bul. Soc. Chim. France, **47**, 1930, p. 453.
7. Schröder, H. În: Z. anorg. u. allgem. Chemie, **297**, 1958, p. 296.
8. *** Brevet R.D.G. nr. 19285/19, iul. 1960.
9. Mellor, J. W. Inorganic and theoretical chemistry **II**, p. 81.
10. Nenițescu, C. D. Tratat elementar de chimie organică, **I**, ed. IV, p. 266.

H. Sanielevici şi Lydia Teodorescu

COLORANŢI AZOICI SUBSTANTIVI, DERIVAŢI DE UREE

Coloranţii azoici care conţin în molecula lor gruparea —NH—CO—NH— legată de două resturi aromatice formează categoria coloranţilor azoici substantivi, derivaţi de uree; ei derivă formal de la *N,N*-diariluree, substanţe care se obţin în principiu prin reacţia de acilare cu fosgen a unor amine primare aromatice după reacţia:

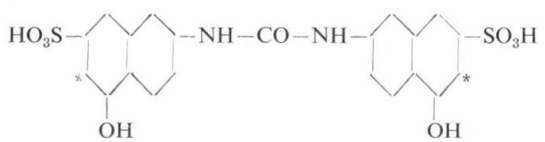
$$2ArNH_2 + COCl_2 \rightarrow ArNHCONHAr + 2HCl$$

de unde mai sînt denumiţi şi « coloranţi fosgenaţi ». Fosgenarea se face de obicei în mediu apos, în prezenţă de substanţe care leagă HCl format.

Aceşti coloranţi se obţin pe două căi:

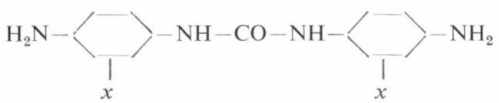
1. Se sintetizează întîi un intermediar care conţine gruparea —NHCONH— şi care se trece apoi în colorant azoic, existînd aici două posibilităţi:

a) Intermediarul este o componentă de cuplare care se poate cupla cu diazoderivaţi. De exemplu, acidul carbonil I este o azocomponentă corespunzătoare, cu două poziţii de cuplare simetrice (*):



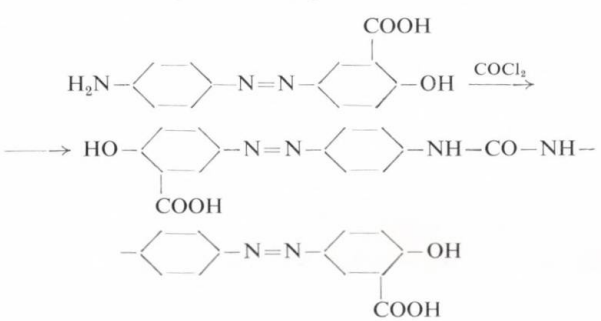
b) Intermediarul este o diazocomponentă, deci conţine grupe amino diazotabile; acestea se diazotează şi se cuplează cu componente de cuplare.

De exemplu, în această categorie intră 4,4 -diaminodifenilureea şi derivaţii cu formula:



în care x = H, HSO_3, COOH.

2. Se sintetizează întîi prin diazotări şi cuplări coloranţi aminoazoici şi se leagă între ele două molecule de astfel de coloranţi prin acilare cu fosgen, cu formarea grupei —NH—CO—NH—, ca în exemplul:

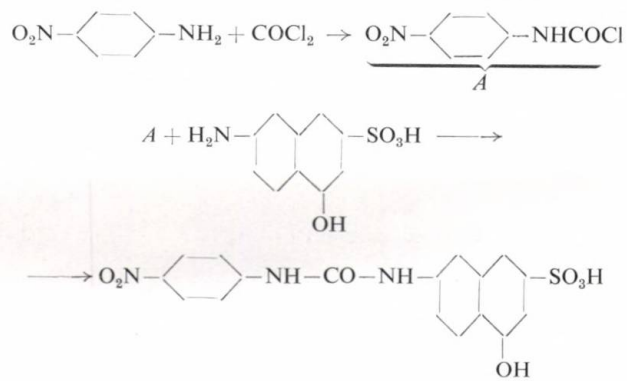


Metoda de condensare a unui mol de fosgen cu doi moli de colorant aminoazoic este uzuală şi unică pentru unele tipuri de coloranţi ureici, în special cei simetrici. În cazul coloranţilor asimetrici proveniţi dintr-o moleculă de fosgen şi două molecule diferite de colorant aminoazoic (A_1, A_2), condensarea în mediu apos alcalin este greu de condus exact în cele două stadii după schema:

$$A_1 \xrightarrow{COCl_2} A_1{-}COCl \xrightarrow{A_2} A_1{-}CO{-}A_2,$$

pe lîngă colorantul asimetric obţinîndu-se în practică şi cei doi coloranţi simetrici ($A_1{-}CO{-}A_1$ şi $A_2{-}CO{-}A_2$).

Este posibilă totuşi conducerea reacţiei în două stadii, prin folosirea de solvenţi potriviţi. Astfel, prin condensarea *p*-nitroanilinei cu fosgen într-un solvent inert, la temperatură scăzută, se formează clorura acidului *p*-nitrofenilcarbonic, care poate reacţiona, de exemplu, cu acidul I în mediul apos alcalin, obţinîndu-se derivatul de uree asimetric [2]:



★

În general culoarea coloranţilor ureici este aproximativ suma culorilor celor doi coloranţi azoici legaţi prin puntea ureică —NH—CO—NH—.

Aceasta s-ar putea explica dacă se consideră puntea ureică ca o « grupă parţial izolatoare » pentru cele două sisteme conjugate ale coloranţilor azoici pe care îi uneşte (asemenea grupării carbonamidice).

Întreruperea parţială a conjugării face ca sistemele cromofore ale moleculei să se comporte ca sisteme izolate, neobţinîndu-se efecte batocrome. Nuanţa coloranţilor ureici simetrici este aproximativ aceeaşi cu a colorantului iniţial care se fosgenează.

În coloranţii ureici asimetrici efectul de culoare este aditiv. Astfel, legînd prin puntea ureică un colorant monoazoic galben (*p*-aminoazobenzen) cu coloranţi antrachinonici albaştri [acizi 1-amino-4-(*p*-aminoaril)aminoantrachinon-2-sulfonici] se obţin coloranţi verzi [3].

Pe de altă parte, substantivitatea coloranţilor ureici este superioară substantivităţii coloranţilor azoici individuali.

Substantivitatea mărită a coloranților azoici ureici se poate explica prin faptul că intercalarea punții ureice în sistemul de duble legături conjugate permite o anumită mobilitate (o oarecare conjugare) a întregului sistem electronic, datorită electronilor neparticipanți ai atomilor de azot și oxigen [4].

★

Coloranți azoici ureici derivați de la acidul carbonil I

Acidul carbonil I se obține prin fosgenarea acidului I în mediul alcalin, cînd se unesc doi moli de acid I prin puntea —NH—CO—NH—.

Coloranții ureici care derivă de la acidul carbonil I se formează prin cuplarea la acidul carbonil I (I) a doi moli de diazoderivați identici sau diferiți, obținîndu-se astfel coloranți simetrici sau asimetrici, ca, de exemplu:

— Benzoechtscharlach 4BS — firma Bayer (C. I. 29160)
anilină → acid carbonil I ← *p*-aminoacetanilidă [5].

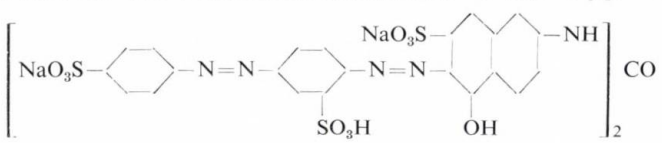
— Benzoechtorange WS — firma I. G. Farben Ind. (C. I. 29155)
anilină → I ← acid *p*-aminobenzoic [5].

— Benzoechtscharlach 4BA-firma I. G. Farben Ind. (C. I. 29185)
acid *o*-toluidin-5-sulfonic → I ← *o*-anisidină.

— Benzoechtorange F3R (C. I. 29175)
acid *o*-toluidin-5-sulfonic → I ← *o*-toluidină [5].

— Benzoechtscharlach 8BA (C. I. 29215)
acid Laurent → I ← acid Laurent [5].

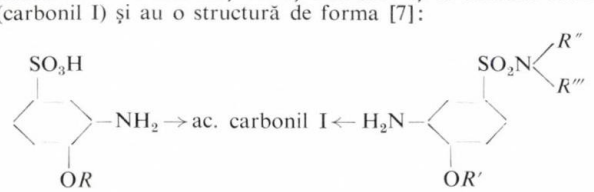
— Siriusrot F3B (C. I. 35780) se obține prin fosgenarea diazoicului acid *p*-aminoazobenzendisulfonic → acid I [6]:



Este un colorant roșu-intens, strălucitor, cu rezistență foarte bună la lumină, dar mediocră la spălare, care se poate îmbunătăți prin tratare cu fixativi.

Comparativ cu tipul de coloranți benzidinici, derivații acidului carbonil I, denumiți și «coloranți benzorezistenți», au rezistență la lumină superioară și în special completă absență a sensibilității la acizi.

În literatura de brevete din ultimii ani se constată că un număr mare de coloranți violeți sînt derivați ai acidului ecarlat (carbonil I) și au o structură de forma [7]:



Coloranți azoici ureici derivați de la diaminodifenilureе

Coloranții care derivă de la diaminodifenilureе se pot prepara fie:

— de la 4,4′-diaminodifenilureе (II) sau derivatul 3,3′-disulfonic (III) prin tetraazotare și cuplare cu componente corespunzătoare, fie

— prin fosgenarea compușilor aminoazoici corespunzători.

Comparativ cu coloranții direcți derivați de benzidină, ei au rezistența la spălare bună și rezistența la lumină net superioară.

Ca la prepararea acidului carbonil I, 4,4′-diaminodifenilureea (II) se obține prin fosgenarea în condiții asemănătoare a doi moli de *p*-fenilendiamină. Utilizînd acest derivat ureidic drept componentă de diazotare și aici se pot forma coloranți simetrici sau asimetrici față de puntea —NH—CO—NH—, ca, de exemplu:

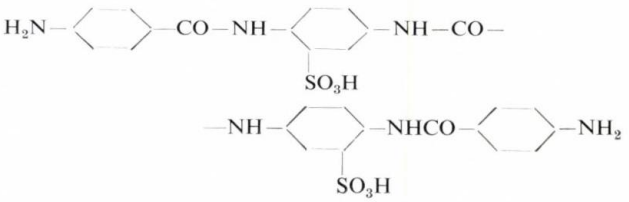
— Siriusgelb GG (C. I. 25300) — firma BASF — [8], cu structura: acid salicilic ← II → acid salicilic. Colorantul se prepară mai ușor prin fosgenarea aminoazocolorantului obținut de la monoazoicul *p*-nitroanilină → acid salicilic, la care se reduce grupa NO_2 a *p*-nitroanilinei cu sulfură de sodiu.

— Siriusrosa BB (C. I. 25380) — firma Bayer — [9], care se obține din derivatul disulfonat al 4,4′-diaminodifenilureei prin tetraazotare și cuplare acidă cu acid gama; colorantul se obține și pe calea:

acid *p*-nitroanilin-*o*-sulfonic → acid gama → → reducere → fosgenare.

— Brillantbenzoechtviolett 5RH (C. I. 25385) — firma Bayer — [10], care se obține din 4,4′-diaminodifenilureе prin tetraazotare și cuplare în mediu acid cu acid gama, apoi în mediu alcalin cu acid fenil I.

Un derivat interesant al acidului disulfonic al diaminodifenilureei este derivatul *p*-aminobenzoilat:



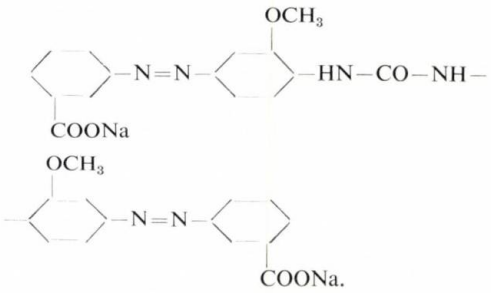
care, deși nu este un colorant azoic, are afinitate pentru bumbac, datorită structurii lui liniare simetrice și a grupelor amidice [11].

Toți coloranții descriși se pot prepara și prin condensarea unui mol de fosgen cu doi moli de aminoazocoloranți convenabil aleși.

Dintre coloranții simetrici importanți menționăm:

— Siriusgelb G — firma Bayer — (C. I. 29035) [12] sau

— Benzo Fast Yelow 4GL extra, obținut prin condensarea a doi moli monoazoic: acid *m*-aminobenzoic → *o*-anisidină cu fosgen:

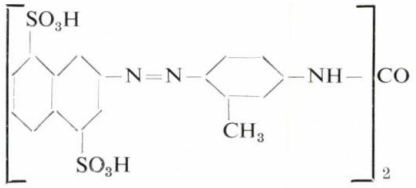


Coloranții obținuți prin condensarea cu fosgen a monoazoicilor de tipul: acid 2-naftilamin-4,8-disulfonic → *o*-anisidină (sau *m*-toluidină) sau acid 2-naftilamin-6,8-disulfonic → *o*-anisidină se cunosc sub denumirea de Benzo Fast Yelow RL și au proprietăți similare crisofeninei.

Unii coloranți direcți, Sirius sau Supra Sirius, sînt derivați de uree și se prepară prin fosgenarea coloranților amino-mono- sau aminodisazoici.

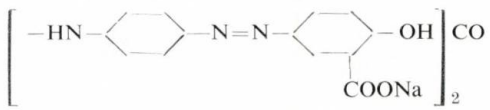
Exemple:

— Siriuslichtgelb R extra [12] sau Supra Sirius Yelow R extra (C. I. 29025):



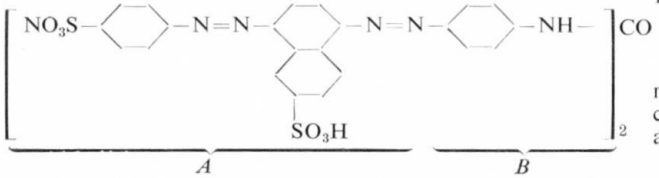
are rezistență foarte bună la lumină și la alcalii. Acest colorant se obține prin cuplarea acidului C diazotat cu *m*-toluidină și fosgenarea monoazoicului obținut.

— Siriusgelb GG [13] sau Sirius Yelow 2G (C. I. 25300), prezentat mai înainte ca derivat de diaminodifenilureе, are formula:



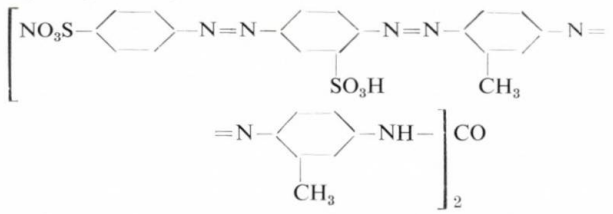
și se obține prin cuplarea *p*-nitroanilinei diazotate cu acid salicilic urmată de reducerea grupei nitro cu sulfură de sodiu și condensare cu fosgen.

— Siriuslichtbraun 3RL [14] este un colorant tetrakisazoic:



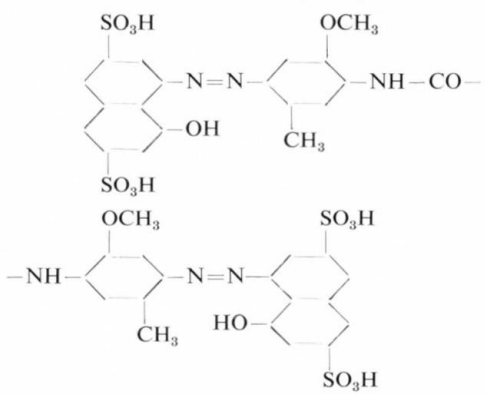
obţinut prin cuplarea compusului *A* diazotat cu acid *N*-metilanilin-ω-sulfonic *B* şi hidroliza alcalină ulterioară a grupei amino blocate, urmată de fosgenare. Colorantul dă pe bumbac nuanţe maro-gălbui, cu rezistenţă bună la lumină.

— Siriuslichtbraun G [14] este un colorant hexakisazoic obţinut prin fosgenarea unui colorant trisazoic:



Colorantul se obţine prin cuplarea acidului *p*-aminoazobenzen 2,4'-disulfonic diazotat cu *m*-toluidină, urmată de o nouă diazotare şi cuplare cu *m*-toluidină, după care trisazoicul obţinut se condensează cu fosgen. Colorantul are o rezistenţă foarte bună la lumină şi rezistenţă excelentă la alcalii, dar este sensibil la acizi.

— Siriuslichtrot 4BL (I. G. Farben Ind.) sau Chlorantinrot 6BL (Ciba) (C. I. 29065), [15] avînd structura:



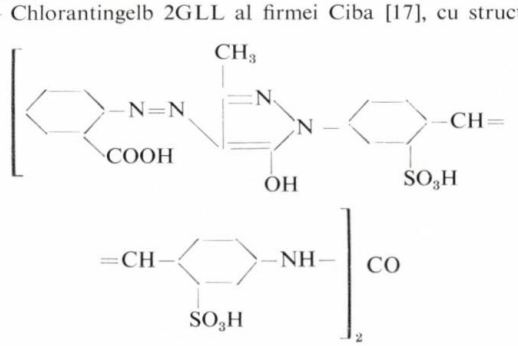
se obţine prin cuplarea acidului *O*-benzensulfonil-H diazotat cu crezidină, urmată de condensarea cu fosgen şi hidroliza grupei $C_6H_5SO_2-O$.

În 1960 au apărut coloranţi disazoici de culoare violet-roşcată derivaţi de 4,4'-diaminodifeniluree; astfel se cunoaşte produsul [16] obţinut prin cuplarea 1,3-bis-(4-amino-3'-carboxifenil)ureea, în poziţia 6 cu doi moli de acid 2-fenilamino-5-naftol-7-sulfonic.

Coloranţi azoici ureici pirazolonici, metalizabili şi de developare

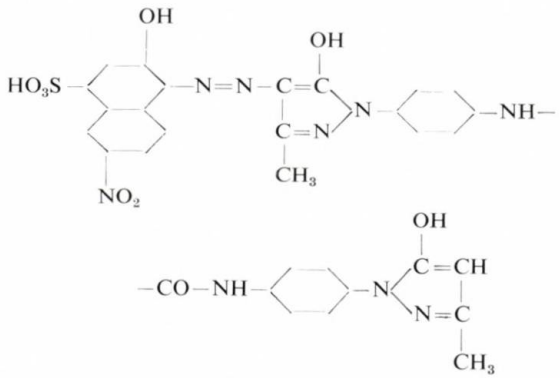
În literatura de brevete din ultimii ani se descriu o serie de coloranţi fosgenaţi care conţin în moleculă şi inele pirazolonice:

— Chlorantingelb 2GLL al firmei Ciba [17], cu structura:



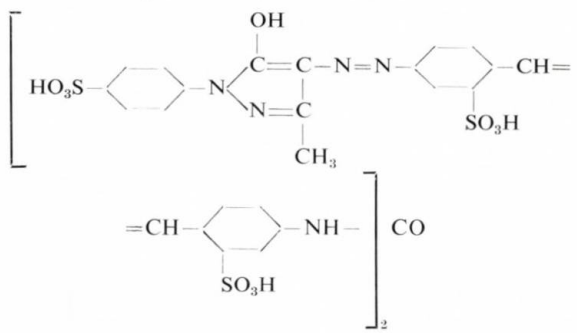
se obţine prin cuplarea acidului antranilic diazotat cu 1-(4-nitro-2,2'-disulfostilben)-3-metil-5-pirazolonă, urmată de reducerea grupei $-NO_2$ şi condensarea cu fosgen.

Se observă de asemenea în literatura recentă tendinţa actuală de a obţine coloranţi derivaţi de uree complexaţi cu metale (metalizarea servind la creşterea rezistenţelor). Se poate cita astfel un colorant portocaliu derivat de arilpirazolonă, avînd următoarea structură:



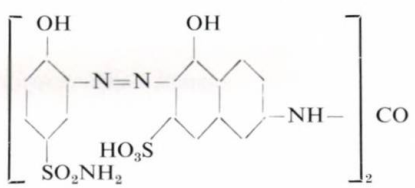
Colorantul se poate trata cu săruri de cupru [18].

De asemenea, colorantul cu structura:

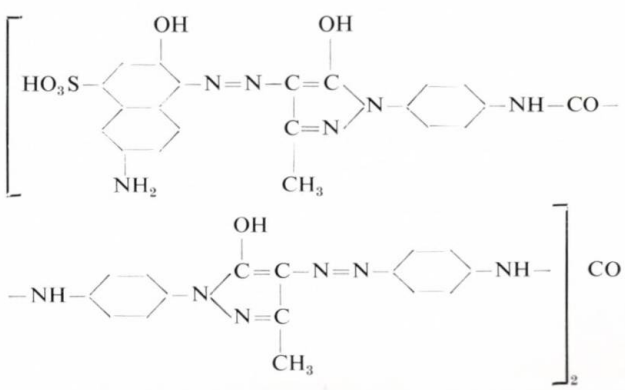


obţinut prin cuplarea acidului 4-nitro-4'-aminostilben-2,2'-disulfonic diazotat, cuplat cu 1(4-sulfo)fenil-3-metil-5-pirazolonă, urmată de reducerea cu sulfură a grupei nitro şi condensarea cu fosgen — se poate cupra înainte sau după fosgenare [19].

Un alt colorant derivat al acidului ecarlat, metalizabil, este colorantul. Rubin Rezofix BL [20], cu formula:

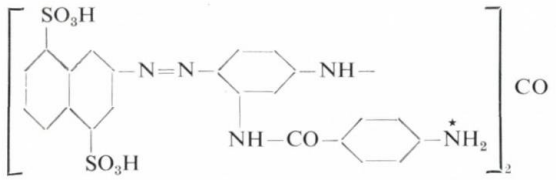


Un derivat metalizabil al *p,p'*-diaminodifenilureei este colorantul roşu [21], cu structura:

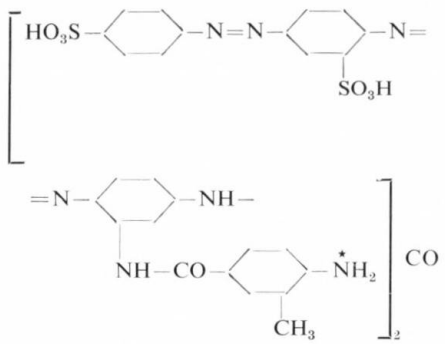


Paralel cu coloranţii retrataţi cu săruri de cupru se cunosc un număr de coloranţi derivaţi de uree, care se obţin prin diazotare pe fibră şi cuplare cu fenilmetilpirazolonă sau beta-

naftol. De exemplu un astfel de colorant este colorantul Galben rezistent diazoaminic GL [22], avînd structura:



De asemenea, un colorant brun cu rezistenţe mărite, obţinut prin diazotare pe fibră şi developare cu fenilmetilpirazolonă sau betanaftol, are structura:



(grupele NH_2 marcate cu asterisc sînt diazotabile) [7].

Din seria coloranţilor expuşi se remarcă faptul că derivaţii ureici au nuanţe care se încadrează în gama de galben-roşu-violet şi brun, lipsind nuanţele de albastru, verde şi oliv.

Obţinerea de coloranţi azoici ureici simetrici

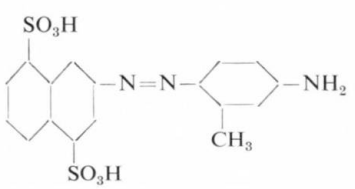
Date experimentale

Realizarea practică a reacţiei de fosgenare simetrică a coloranţilor aminoazoici intermediari este destul de simplă şi decurge în general după următoarea schemă de principiu: pasta de colorant aminoazoic obţinută prin operaţiile curente de diazotare şi cuplare se solubilizează alcalin cu Na_2CO_3 sau NaOH, în mediu apos, la o anumită diluţie şi *p*H.

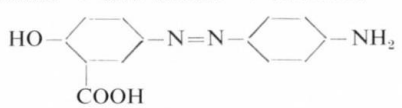
Soluţia obţinută se aduce la temperatura de reacţie într-o instalaţie specială şi se barbotează fosgen cu un debit mediu convenabil. În timpul fosgenării se menţine *p*H-ul optim prin adaos de NaOH sau Na_2CO_3. După terminarea reacţiei se izolează produsul prin salifiere şi filtrare, sau în unele cazuri numai prin filtrare.

În continuare se dau rezultatele datelor experimentale de laborator cu privire la fosgenarea monoazoicilor cu structura:

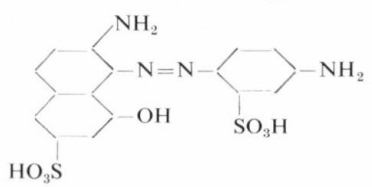
acid amino-C → *m*-toluidină: (I)



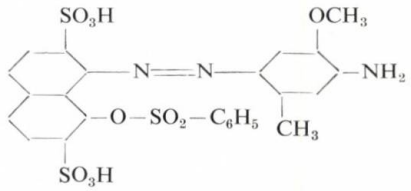
p-nitroanilină → acid salicilic → reducere: (II)



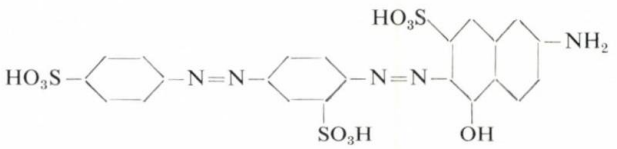
acid *p*-nitroanilin-*o*-sulfonic → acid gama → reducere: (III)



acid 1-*o*-benzensulfonil-8-naftol-3,6-disulfonic → crezidină: (IV)



acid 4′-aminoazobenzen-3′-4-disulfonic → acid I: (V)



pentru a obţine coloranţii:

— Siriuslichtgelb R din (I).
— Siriusgelb GG din (II).
— Siriusrosa BB din (III).
— Siriuslichtrot 4BL din (IV).
— Siriusrot F3B din (V).

În urma experimentărilor efectuate se pot face următoarele observaţii:

— Fosgenarea se realizează la o astfel de diluţie a colorantului monoazoic în apă, la care acesta este solubilizat complet înainte de reacţie. Dacă se lucrează în suspensie, fosgenarea decurge mai greu. Către sfîrşitul fosgenării precipită însă produsul de reacţie (colorantul fosgenat).

— Temperaturile de reacţie sînt în general cuprinse între 25 şi 50°C.

— Debitul mediu de fosgen, convenabil pentru încercările de laborator, este de 0,450—0,590 l/h.

— *p*H-ul iniţial al soluţiei de monoazoic este slab alcalin (*p*H = 7,5—8), iar în timpul fosgenării se menţine între 6,5 şi 8 prin adaos de NaOH sau Na_2CO_3. La *p*H mai ridicat apare pericolul descompunerii fosgenului înainte de a intra în reacţie, respectiv creşte consumul de fosgen. La *p*H < 6,5, viteza de reacţie este foarte mică.

— Randamentele reacţiei sînt în general mari, încadrîndu-se între 85 şi 92%.

În urma unor experimentări la scară-pilot s-au mai observat următoarele:

— La volume de reacţie mai mari, semiindustriale, consumul de fosgen este mai mic şi viteza de reacţie mai mare.

— Reacţia de fosgenare se urmăreşte calitativ prin metoda cromatografiei pe hîrtie. Un eluant universal pentru această fază este soluţia diluată de HCl (HCl 2,5*n*).

Practic, în timpul reacţiei, apar pe cromatogramă două zone:

— o zonă la un R_f inferior, în general de culoare oliv, caracteristic colorantului fosgenat;

— o zonă la un R_f superior, în general de culoare roşie, caracteristic colorantului nefosgenat.

★

Se prezintă cîteva observaţii mai interesante cu privire la sinteza coloranţilor Siriusrot F3B şi Siriuslichtrot 4BL.

Colorantul Siriusrot F3B nu se poate obţine unitar din acid 4′-aminoazobenzen-4,3′-disulfonic diazotat şi cuplat cu acid carbonil I, deoarece pe lîngă produsul cuplat în poziţia orto faţă de OH se obţine în cantitate mare produsul secundar cuplat în poziţia para faţă de OH (parazit de culoare albastră), care modifică nuanţa, respectiv înrăutăţeşte calitatea colorantului.

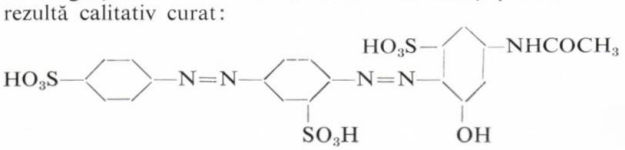
Se poate evita formarea secundarului dacă se cuplează acidul *p*-aminoazobenzendisulfonic diazotat cu acidul I acetilat la amino (se acilează grupa NH_2 pentru a evita cuplarea în poziţia orto faţă de grupa amino).

Cuplarea se efectuează la *p*H slab acid pentru a micşora posibilitatea de cuplare în para faţă de OH. Se obţine un intermediar care se dezacilează în mediu acid şi condensează

Tabela 1

Monoazoic			Apă, ml	Diluție, g/100 cm³	pH înainte de fosgenare	Fosgenare			Fosgen, debit mediu, l/h	Randament, %
nr. formulă	cantitate					temp, °C	pH	timp, h		
	moli	g 100%								
(I)	0,1	43,5	1000	4,3	7–8	40–45	6,5–8	14	0,490	83–85
(II)	0,127	35,4	800	4,4	7–8	45–50	6,5–8	16	0,450	90–92
(III)	0,094	36	1000	3,6	7–8	35–40	6,5–8	12	0,500	90–91
(IV)	0,103	65	760	8,5	7–8	25–30	6,5–8	20	0,570	90
(V)	0,102	60	500	12	7–8	45	6,5–8	15	0,600	85–88

cu fosgen, cînd se formează colorantul final, produs care rezultă calitativ curat:



Colorantul Siriuslichtrot 4BL (Firma Bayer) se obține de la monoazoicul ester 1-*o*-benzensulfonil-8-amino-3,6-naftalindisulfonic → crezidină prin fosgenare.

Esterificarea acidului H la grupa OH cu benzensulfoclorură, respectiv blocarea grupei OH, se realizează pentru a evita reacțiile secundare între diazoderivatul acidului H și crezidină la faza de cuplare.

S-a constatat că reacția de esterificare nu este unitară, deoarece, pe lîngă esterificarea la grupa OH, poate avea loc și reacția de acilare la grupa NH_2, de la acidul H, obținîndu-se:

– esterul la OH;
– produsul acilat la grupa NH_2;
– produsul biacilat (ambele grupe blocate).

În anumite condiții de lucru se obține esterul la OH ca produs principal.

Esterul se diazotează și cuplează cu crezidina la *p*H slab acid.

După fosgenarea monoazoicului obținut (condițiile de lucru sînt redate în tabela 1) se efectuează hidroliza colorantului fosgenat cu NaOH la cald, cînd se realizează colorantul final.

La hidroliză prea energică se formează, în urma scindării colorantului final, produsul secundar acid H → crezidină, de culoare violetă.

În cazul unei hidrolize blînde, apare un colorant secundar oranj, care este colorantul semihidrolizat. Acesta dispare în condiții mai energice de hidroliză sau la purificare.

★

Din punctul de vedere al aparaturii industriale, se menționează faptul că fosgenul, în stare uscată, nu atacă majoritatea metalelor.

În prezența apei, datorită degajării de HCl, ce rezultă în urma descompunerii fosgenului cu apa, metalele sînt în general puternic atacate.

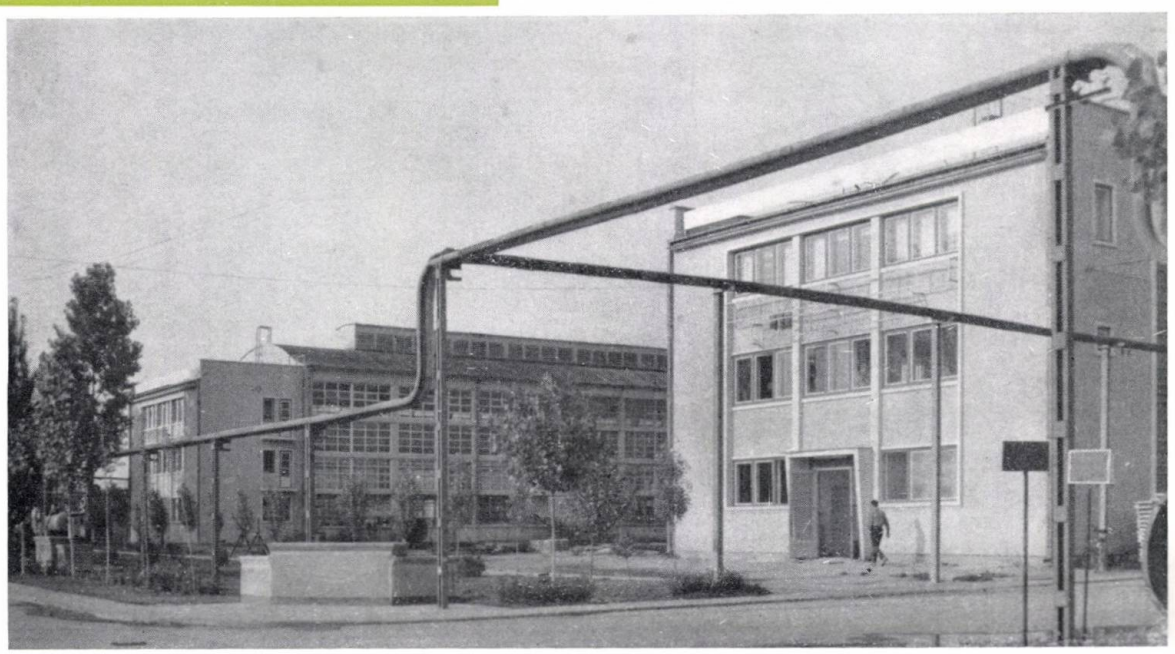
Astfel, deoarece reacția are loc în mediu apos, aparatele sînt confecționate în industrie din oțel special sau cele din fier sînt plumbuite sau emailate.

Se lucrează în aparatură etanșă sub vid; excesul de fosgen se absoarbe în vase cu soluție de Na_2CO_3 sau NaOH.

La fabrica Colorom s-a realizat într-o încăpere separată o instalație-pilot și industrială de fosgenare.

Bibliografie

1. Venkataraman, K. The Chemistry of Sinthetic Dyes, New York **1**, 1952, p. 476, 497, 514, 581.
2. Reichel, I. Chimia și tehnologia coloranților azoici, București, 1955, p. 213.
3. *** Patent elvețian 232889; Venkataraman, K. [1].
4. *** Ullmann's Encyclopedie, **4**, 1953, p. 108.
5. *** BIOS 1548; Fiat 764.
6. *** BIOS 20, p. 17.
7. Vertkina, V. N., Dinaburg, M. S. și Mazel, R. F. În: Him. nauk i promîslennost, 3, nr. 2, febr. 1958, p. 191.
8. *** Patent german 46737, 47902 (Frdl. **2**, 450, 453); Fiat 764.
9. *** Patent francez 311339; patent german 129388; 131513 (Frdl. **6**, 967, 968).
10. *** Patent german 238856; 241227 (Frdl. **10**, 882); Fiat 764.
11. Venkataraman, K. [1], p. 515.
12. *** Patent francez 402030; patent german 216666 (Frdl. **9**, 372); Fiat 764.
13. *** Patent german 46737, 47902 (Frdl. **2**, 450, 453); Fiat 764.
14. BIOS 1548.
15. Nikolenko, L. N. Labor. pract., Moscova, 1961, p. 226.
16. *** Ciba, patent elvețian 332488; C. A. **54**, 1960, 3 973 a.
17. *** Patent elvețian 222130; C.A. **43**, 1949, 4 472.
18. Geigy, patent elvețian, 252949; C.A. **44**, 1950, 6 633.
19. Bayer, patent german 1079761, 1960; C.A. **55**, 20 446.
20. Sandoz, patent S.U.A. 2633462; C.A. **47**, 1953, 9 020.
21. Geigy, patent englez 627069; C.A. **44**, 1950, 7 552.
22. Sandoz, patent S.U.A. 2606897; C.A. **47**, 1953, 3 574.



Fabrica de utilaj – Făgăraș.

T. Domide și G. Cosma

TREPANIN

o nouă categorie de rășini pentru condiționarea fluidelor de foraj*

Pentru asigurarea forajului în bune condiții se utilizează fluide caracterizate prin viscozitate, gelație, filtrație, turtă. Pentru ca aceste caracteristici să se mențină în limite admisibile, noroaiele se tratează cu o gamă largă de substanțe cuprinse în denumirea generică uzuală de reactivi.

Utilizarea în acest scop a unei rășini de policondensare a fost promovată pentru prima oară la noi în țară de către I.C.F.E. — Cîmpina, care a elaborat procese tehnologice pentru fabricarea la scară-pilot a unei astfel de rășini și pentru aplicarea ei la tratarea noroaielor.

Rășina elaborată, denumită crezaldină, este un produs de policondensare între fenoli sulfonați și formaldehidă.

Procesul tehnologic constă din patru faze de fabricație, și anume:

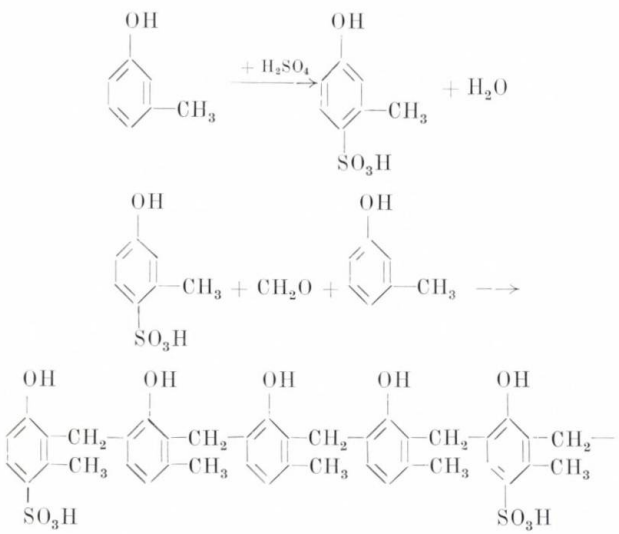
— sulfonarea fenolilor (acizi crezilici din petrol, ulei mediu de semicarbonizare) cu acid sulfuric monohidrat;

— policondensarea acizilor fenosulfonici rezultați cu formaldehida;

— decantarea acidului diluat separat;

— neutralizarea rășinii acide cu hidroxid de sodiu la $pH = 7{,}5-8$.

Reacțiile decurg după următoarea schemă:



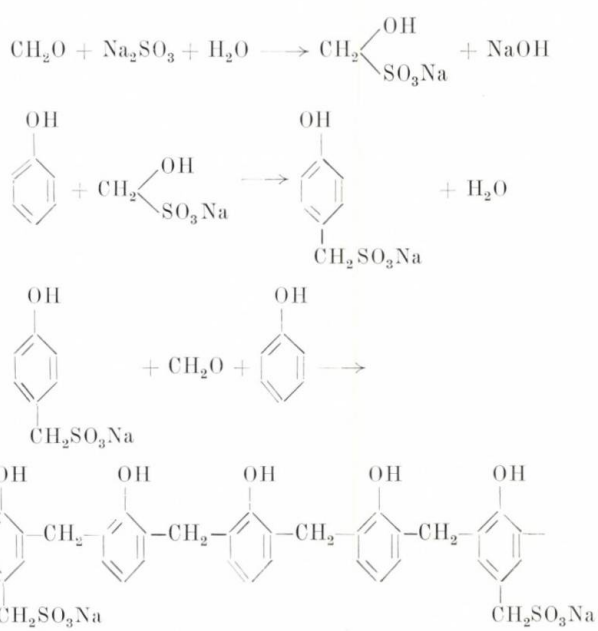
Produsul a fost utilizat cu bune rezultate.

La fabricarea pe scară industrială a produsului s-au întîmpinat o serie de dificultăți, și anume: procesul tehnologic elaborat de către I.C.F.E. — Cîmpina necesită utilizarea unui reactor prevăzut cu agitator amovibil de-a lungul axei, pentru a preveni blocarea sa în masa de reacție, și cu golire prin basculare, utilaj neuzual la fabricarea rășinilor sintetice. Reactorul trebuie să fie de asemenea rezistent la acțiunea corosivă a acidului sulfuric diluat.

Procesul tehnologic elaborat de către I.C.F.E. se recomandă pentru șarje de maximum 1 000 kg, depășirea acestei cantități presupunînd măsuri speciale pentru micșorarea vitezei de policondensare, care la $pH = 1$ decurge violent. În acest scop se face uz de diluarea cu apă, intervenind însă necesitatea unor decantări repetate și scăderi importante de randament.

Autorii au studiat posibilitatea utilizării procedeului de omegasulfonare pentru sinteza agentului de condiționare a noroaielor de foraj, procedeu utilizat la fabricarea produselor înrudite, respectiv a tananților sintetici și a rășinilor schimbătoare de ioni. Reacțiile care au loc cuprind formarea combinației bisulfitice a formaldehidei, a acidului *p*-hidroxibenzilsulfonic și a produșilor de policondensare cu formaldehida.

Reacțiile decurg după următoarea schemă:



* Brevet R.P.R.

Cantitatea de hidroxid de sodiu ce se formează o dată cu combinația bisulfitică a formaldehidei determină *p*H-ul masei de reacție 10—12, în aceste condiții policondensarea decurgînd cu o viteză moderată. Reacția se conduce la fierbere, beneficiindu-se astfel de scăderea de viscozitate determinată de ridicarea temperaturii cu circa 70°C, pentru care motiv problemele de agitare și golire dispar. De asemenea, dispar și problemele de coroziune.

S-au utilizat următoarele materii prime: fenol sintetic, acizi crezilici din petrol, ulei mediu de semicarbonizare, crezoli-xilenoli.

Variația completă de parametri s-a executat pe fenol sintetic, făcîndu-se adaptările necesare în cazul celorlalte materii prime. Rășina rezultată s-a caracterizat prin: viscozitate, fenol liber, formaldehidă liberă, *p*H, solubilitate. Efectul rășinii asupra unui noroi-standard în condiții de lucru determinate s-a urmărit prin viscozitate, gelație, filtrație și turtă. S-au considerat corespunzătoare rășinile care au determinat următoarele modificări ale caracteristicilor:

— viscozitate: reducere de la ∞ la maximum 50 s, prin pîlnia Marsh;
— gelație de la ∞ la: 0′ 0—10 g / 10′ 0—50 g } cu viscozimetrul Stormer;
— filtrare de la 100—120 ml la 3 ml, cu filtrul baroid.

S-a urmărit influența variației următorilor parametri:

— raport molar formaldehidă: fenoli;
— procente de sulfit de sodiu: fenoli;
— durată de policondensare;
— diluare.

Raportul molar formaldehidă: fenol determină caracterul de termostabilitate sau reactivitate al rășinii rezultate. Deși rezultatele obținute au fost satisfăcătoare atît cu rășini de tip rezolic cît și cu rășini de tip novolac, pentru prevenirea pericolului de gelatinizare în timpul fabricației și a fenomenelor de îmbătrînire la depozitare s-au preferat produsele termostabile.

S-au utilizat raporturi molare cuprinse între 0,5 și 1,5 moli formaldehidă: fenol. S-a stabilit că limita de termoreactivitate se situează în jurul raportului molar 0,8, spre deosebire de rășinile fenolformaldehidice nesulfonate, unde această limită se află în apropierea raportului molar 0,88. Chiar și de la acest raport molar, în funcție de procentul de sulfit de sodiu și de diluare, se pot obține produse termoreactive.

După cum se cunoaște, raportul molar determină viteza de policondensare, așa cum reiese din figura 1.

Studiul influenței raportului molar formaldehidă: fenol asupra viscozității noroiului tratat a stabilit că, în cazul unor raporturi molare egale sau mai mari de 0,8, se obțin rezultatele dorite chiar cu produse avînd grade de policondensare mici, insuficiente asigurării reducerii corespunzătoare a filtrației.

S-a urmărit, de asemenea, influența raportului molar asupra filtrației noroiului-standard tratat. S-a stabilit că, la raporturi molare egale sau mai mari de 0,8, se pot obține rășini care reduc filtrarea conform necesităților. În schimb, la raportul molar 0,5 nu se pot obține rășini utilizabile.

De fapt, raportul molar determină numai posibilitatea atingerii unui grad de policondensare minim, necesar corectării dorite a filtrării.

Prin varierea duratei de reacție se pot obține rășini avînd grade de policondensare apropiate, cu efecte egale asupra filtrației noroiului-standard, deși s-a pornit de la raporturi molare diferite.

Influența procentului de sulfit de sodiu raportat la fenoli

S-a constatat că, în funcție de cantitatea de sulfit de sodiu introdusă în reacție, viteza de policondensare scade, așa cum reiese din figura 2. Această dependență a reieșit foarte clar la raportul molar 0,8, la care probele cu 40% sulfit de sodiu au fost termoreactive, gelatinizînd în circa 7 ore, iar probele cu 100% sulfit de sodiu nu au atins viscozitatea necesară nici după 17 ore de reflux. Cauza fenomenului descris este reducerea funcționalității sistemului prin ocuparea pozițiilor reactive para de către grupările $-CH_2SO_3Na$.

Reducerea de reactivitate menționată corespunde scăderii proporției de poziții para libere de la 70 — 25%, deci la o scădere a funcționalității medii de la 2,7—2,24.

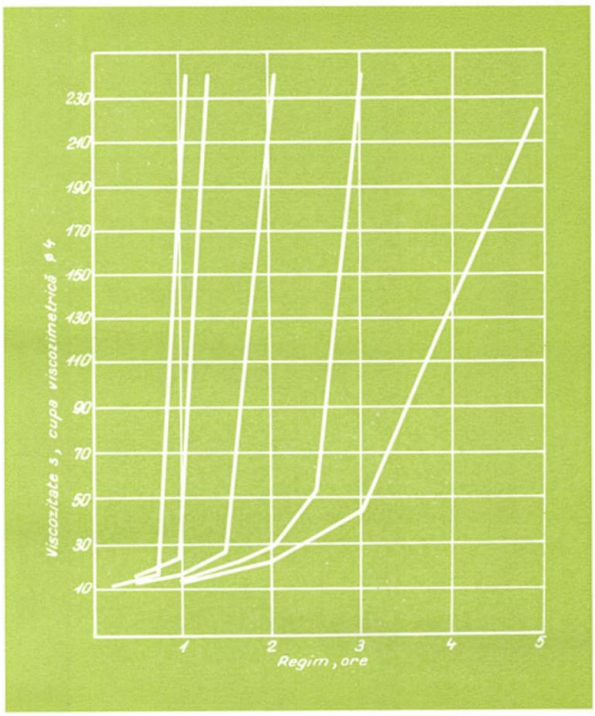


Fig. 1. Evoluția viscozității la raport molar constant, la procent variabil de Na_2SO_3.

În sens contrar acționează mărirea cantității de NaOH, rezultată la formarea combinației bisulfitice a formaldehidei.

Comparînd efectele asupra noroiului-standard a două rășini avînd conținuturi diferite de sulfit de sodiu, la același raport molar și caracteristici egale, nu se pot stabili diferențe în ceea ce privește viscozitatea și filtrația.

Timpul de policondensare

Timpul de policondensare determină viscozitatea rășinii obținute, deci gradul de policondensare.

S-a constatat că pentru aceeași rețetă și o anumită viscozitate corespunde o anumită filtrație a noroiului, deci o corelație între gradul de policondensare și caracteristica men-

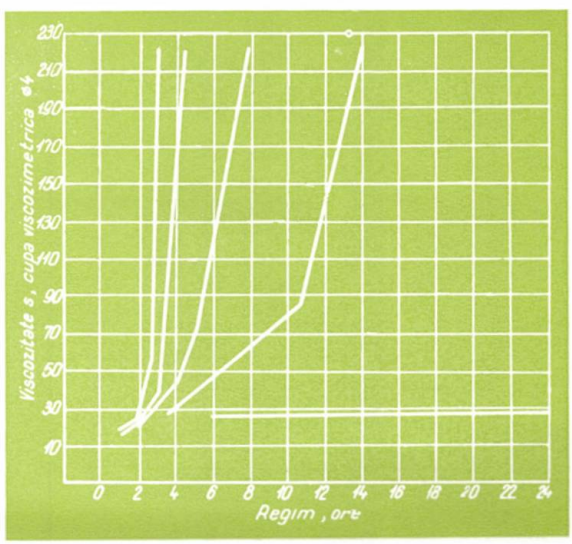


Fig. 2. Evoluția viscozității în funcție de variația raportului molar la procent constant de Na_2SO_3.

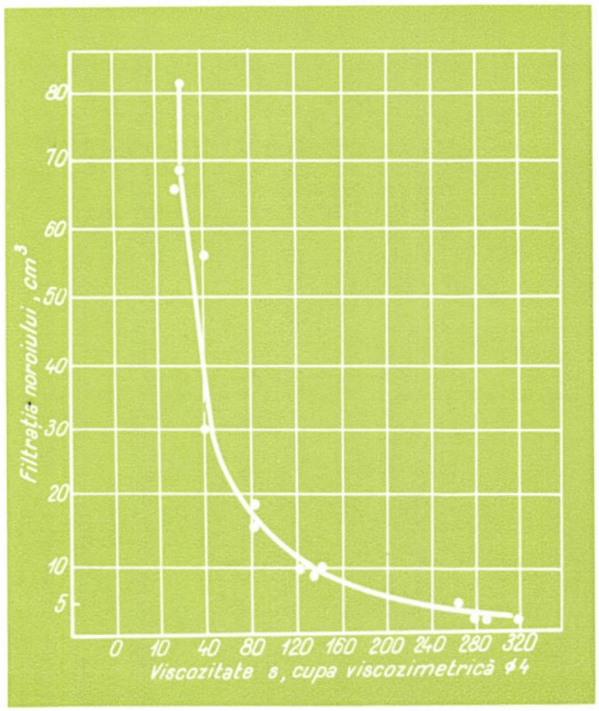


Fig. 3. Variația filtrației noroiului tratat în funcție de viscozitatea rășinii.

ționată (fig. 3). Stabilirea acestei corelații a permis urmărirea procesului tehnologic numai după evoluția viscozității, determinarea filtrației efectuîndu-se numai asupra produsului finit. Este de menționat că proba amintită durează minimum trei ore, și, ca urmare, controlul fabricației după această caracteristică este imposibil.

Diluarea

S-a constatat că pentru atingerea unui grad de policondensare capabil să determine reduceri corespunzătoare de filtrare, în condiții tehnologice sigure, este necesară moderarea reactivității masei de reacție cu apă. Au fost studiate raporturi de diluare fenol: apă cuprinse între 1:1 și 10:1.

Alegerea agentului de neutralizare

Pentru aducerea *p*H-ului rășinii de la 10—12 la 7,5—8 este necesar să se utilizeze agenți de neutralizare care să îndeplinească următoarele condiții:

— să nu descompună grupările $-CH_2SO_3Na$ existente în rășină;

— să nu fie corosiv pentru aparatură, în condițiile de lucru existente;

— să nu influențeze defavorabil caracteristicile rășinii finite;

— să aibă un preț de cost cît mai redus și să fie disponibil în cantitățile necesare.

S-au făcut încercări cu HCl 15%, crezoli sulfonați, gudroane acide din petrol, motorină sulfonată și ape acide.

Agentul de neutralizare cel mai corespunzător la condițiile enumerate s-au dovedit a fi apele acide rezultate de la oxidarea parafinei, constînd dintr-un amestec de acizi organici C_1-C_4 de concentrație circa 25%, exprimată în acid acetic.

Nu s-au observat modificări ale caracteristicilor noroiului tratat cu rășină alcalină, atunci cînd aceasta a fost înlocuită cu rășină neutralizată.

În decursul cercetării s-au încercat și alte variante de lucru, și anume sinteza rășinii fenolformaldehidice, urmată de sulfonarea acesteia cu combinația bisulfitică a formaldehidei.

Nu s-au stabilit avantaje pentru acest mod de lucru, așa încît forma definitivă a procesului tehnologic a rămas introducerea tuturor componentelor și refluxarea pînă la atingerea viscozității rășinii corespunzătoare unei reduceri a filtrației de la 120 la 3 cm³.

Noul produs a fost denumit trepanin.

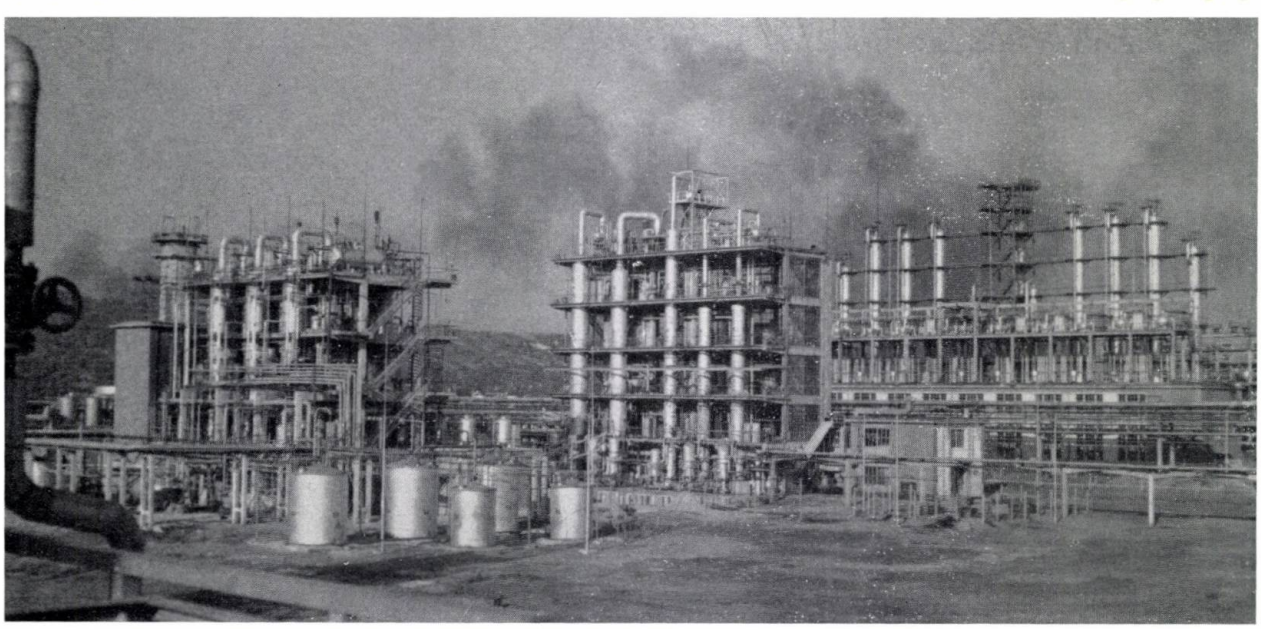
Concluzii

Pentru prima oară la noi în țară s-a sintetizat o rășină fenolformaldehidsulfonică obținută prin omegasulfonare, utilizabilă pentru condiționarea fluidelor de foraj.

S-a stabilit că raportul molar-limită pentru obținerea rășinilor termostabile este mai redus în cazul rășinilor fenolformaldehid-ω-sulfonice decît în cazul rășinilor fenolformaldehidice, și anume 0,8 față de 0,88.

Viteza de policondensare scade atunci cînd cantitatea de sulfit de sodiu introdusă crește, aceasta explicîndu-se prin reducerea funcționalității medii a sistemului.

Posibilitatea de diluare a acestei rășini cu săruri de sodiu ale acizilor C_1-C_4 s-a stabilit fără afectarea capacității de ameliorare a caracteristicilor fluidelor de foraj.



Un aspect de la Combinatul de cauciuc sintetic și produse petrochimice — Onești.

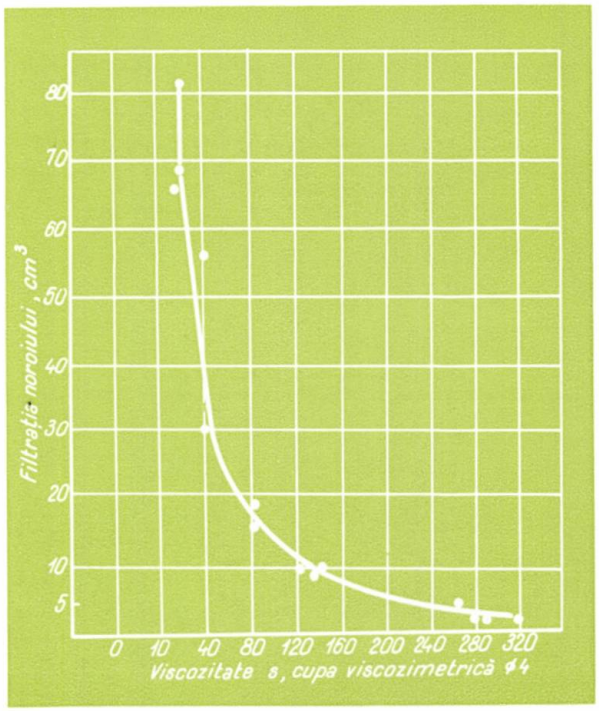


Fig. 3. Variația filtrației noroiului tratat în funcție de viscozitatea rășinii.

ționată (fig. 3). Stabilirea acestei corelații a permis urmărirea procesului tehnologic numai după evoluția viscozității, determinarea filtrației efectuîndu-se numai asupra produsului finit. Este de menționat că proba amintită durează minimum trei ore, și, ca urmare, controlul fabricației după această caracteristică este imposibil.

Diluarea

S-a constatat că pentru atingerea unui grad de policondensare capabil să determine reduceri corespunzătoare de filtrare, în condiții tehnologice sigure, este necesară moderarea reactivității masei de reacție cu apă. Au fost studiate raporturi de diluare fenol: apă cuprinse între 1:1 și 10:1.

Alegerea agentului de neutralizare

Pentru aducerea *p*H-ului rășinii de la 10—12 la 7,5—8 este necesar să se utilizeze agenți de neutralizare care să îndeplinească următoarele condiții:

— să nu descompună grupările $-CH_2SO_3Na$ existente în rășină;

— să nu fie corosiv pentru aparatură, în condițiile de lucru existente;

— să nu influențeze defavorabil caracteristicile rășinii finite;

— să aibă un preț de cost cît mai redus și să fie disponibil în cantitățile necesare.

S-au făcut încercări cu HCl 15%, crezoli sulfonați, gudroane acide din petrol, motorină sulfonată și ape acide.

Agentul de neutralizare cel mai corespunzător la condițiile enumerate s-au dovedit a fi apele acide rezultate de la oxidarea parafinei, constînd dintr-un amestec de acizi organici C_1-C_4 de concentrație circa 25%, exprimată în acid acetic.

Nu s-au observat modificări ale caracteristicilor noroiului tratat cu rășină alcalină, atunci cînd aceasta a fost înlocuită cu rășină neutralizată.

În decursul cercetării s-au încercat și alte variante de lucru, și anume sinteza rășinii fenolformaldehidice, urmată de sulfonarea acesteia cu combinația bisulfitică a formaldehidei.

Nu s-au stabilit avantaje pentru acest mod de lucru, așa încît forma definitivă a procesului tehnologic a rămas introducerea tuturor componentelor și refluxarea pînă la atingerea viscozității rășinii corespunzătoare unei reduceri a filtrației de la 120 la 3 cm³.

Noul produs a fost denumit trepanin.

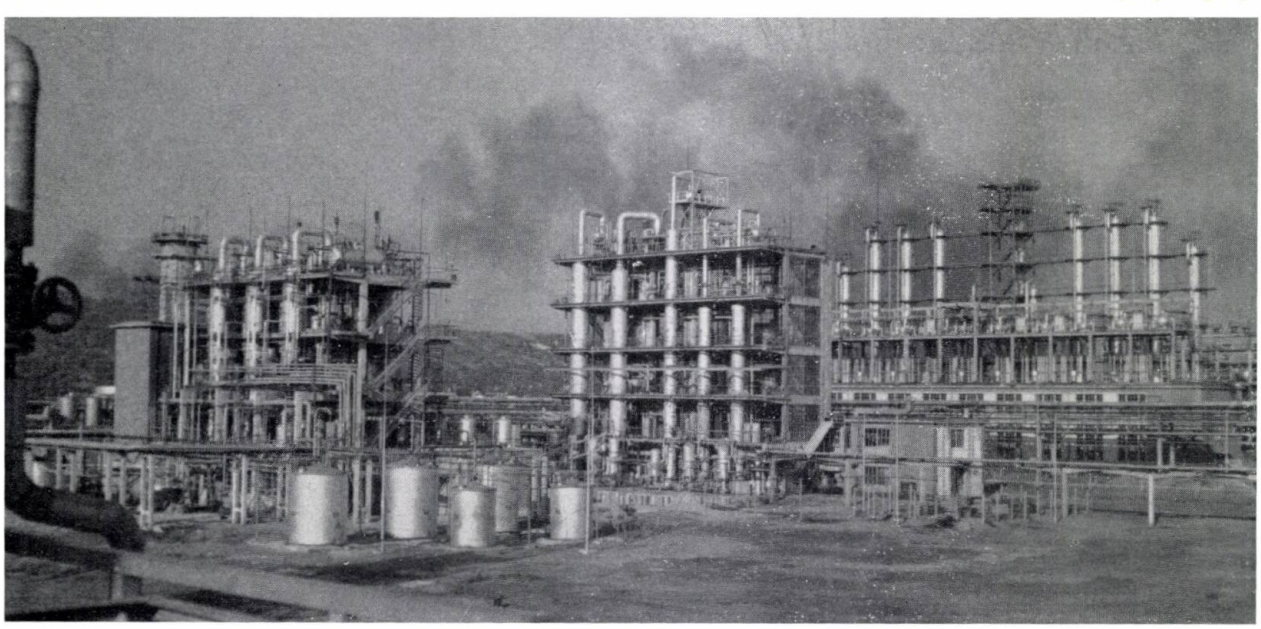
Concluzii

Pentru prima oară la noi în țară s-a sintetizat o rășină fenolformaldehidsulfonică obținută prin omegasulfonare, utilizabilă pentru condiționarea fluidelor de foraj.

S-a stabilit că raportul molar-limită pentru obținerea rășinilor termostabile este mai redus în cazul rășinilor fenolformaldehid-ω-sulfonice decît în cazul rășinilor fenolformaldehidice, și anume 0,8 față de 0,88.

Viteza de policondensare scade atunci cînd cantitatea de sulfit de sodiu introdusă crește, aceasta explicîndu-se prin reducerea funcționalității medii a sistemului.

Posibilitatea de diluare a acestei rășini cu săruri de sodiu ale acizilor C_1-C_4 s-a stabilit fără afectarea capacității de ameliorare a caracteristicilor fluidelor de foraj.



Un aspect de la Combinatul de cauciuc sintetic și produse petrochimice — Onești.

O. Frehden

CONTRIBUȚII LA DOZAREA EXACTĂ ȘI RAPIDĂ A CARBONATULUI ȘI HIDROXIDULUI DE SODIU ÎN SODĂ CAUSTICĂ

În laboratorul analitic, precum și în producția industrială determinarea exactă a conținutului în hidroxid de sodiu și în carbonat de sodiu al sodei caustice este o analiză frecventă, și în urma dezvoltării acestei ramuri industriale a căpătat o importanță din ce în ce mai mare.

În laboratoarele interfazice și de control ale uzinelor de obicei sînt utilizate metodele clasice de dozare, după Winkler sau după Warder, care sînt prevăzute în standardele respective.

În literatura de specialitate se găsesc studii critice asupra acestei probleme, însă nepotrivirile semnalate nu au fost înlăturate niciodată. Credem că această deficiență se va putea elimina numai dacă modificările necesare vor fi introduse în standardele respective.

C. Liteanu caracterizează în cartea sa «Chimia analitică cantitativă» (1962) metodele Winkler și Warder în forma lor inițială, după cum urmează:

«...Ambele metode nu sînt prea exacte, rezultatele sînt de obicei mici, probabil se formează carbonat bazic de bariu și totodată are loc o absorbție a ionilor OH pe precipitatul de $BaCO_3$. La toate acestea se adaugă și posibilitatea reacției dintre HCl și $BaCO_3$ oricît de încet s-ar titra».

C. Liteanu recomandă și descrie în cele ce urmează o metodă extrem de elegantă (L. Szekeres și E. Bakács-Polgár) pe care o consideră mai exactă decît metoda Winkler.

Pe o probă se dozează alcalinitatea totală prin titrarea cu HCl în prezență de metiloranj în mod obișnuit. Pe altă probă se dozează numai hidroxidul alcalin prin titrare cu clorură de zinc, pînă la decolorarea fenolftaleinei, după prealabilă precipitare a carbonatului alcalin cu $BaCl_2$ în exces.

Au loc următoarele reacții:

$$Na_2CO_3 + BaCl_2 \longrightarrow BaCO_3 + 2NaCl$$

și:

$$2OH + Zn^{2+} \longrightarrow Zn(OH)_2 \downarrow$$

Excesul de $BaCl_2$ are scopul să micșoreze solubilitatea $BaCO_3$. În aceste condiții hidroliza $BaCO_3$ este neglijabilă. Solubilitatea $Zn(OH)_2$ este de $2{,}2.10^{-1}$ mol/l, ceea ce pentru 100 ml soluție (saturată) echivalează cu 0,0044 ml soluție $10^{-1}n$ $ZnCl_2$, cantitate neglijabilă.

Considerăm metoda ca foarte elegantă, trebuie să arătăm, însă, că precizia ei este numai într-o anumită direcție ceva mai mare decît a metodei Winkler, care, conform diagramei redate în figura 1, dă pentru dozarea ionului de hidroxid rezultate aproape teoretice. Excesul de $BaCl_2$ pentru precipitarea $BaCO_3$ este același ca și la metoda Winkler, și deci nu există pericol pentru hidroliza $BaCO_3$. Căutînd solubilitățile $BaCO_3$ și $ZnCO_3$ la temperatura camerei, V. I. Kuznețov în lucrarea Reactivii și produsele chimice dă pentru $BaCO_3$ o solubilitate de 0,0022 g $BaCO_3$/100 g apă la 20°C; iar pentru $ZnCO_3$ 0,001 g $ZnCO_3$/100 g apă la 15°C. Din aceasta se poate deduce că o transformare a unui mic exces de $ZnCl_2$ la sfîrșitul titrării în $ZnCO_3$ nu este imposibilă, însă nu implică un consum în plus de $ZnCl_2$ la neutralizare.

Adsorbția de ioni OH^- pe precipitatul de $BaCO_3$ și formarea unui carbonat bazic de bariu nu sînt eliminate nici în cazul titrării alcalinității cu soluție de $ZnCl_2$. Se crede, însă, că hidroxidul liber adsorbit sau în formă de carbonat bazic este consumat la fel de HCl cît și de $ZnCl_2$ în cursul sau la sfîrșitul titrării.

Deci, erorile sistematice ale metodei prin adsorbție de hidroxid sau formarea de carbonat bazic și erorile saline cauzate de concentrația relativ mare de NaOH sînt practic aceleași la ambele metode; același lucru este valabil și pentru erorile de indicatori. Nici erorile subiective de citire pe biuretă nu pot fi eliminate, însă poate virajul final este mai net și mai ușor de observat în cazul titrării cu $ZnCl_2$.

Ultima lucrare de specialitate mai cuprinzătoare care se ocupă cu această problemă este prelucrarea din anii 1956/1963 prin Comisia Internațională de Normalizare — ISO Tc 47 (Belgique) 115.

După părerea autorului, această expunere conține însă o serie de puncte care necesită o perfecționare sau eventual o înlocuire.

Dintre lucrările mai vechi din acest domeniu cea mai completă aparține lui W. Küster; acesta a studiat, însă, numai raportul procentual NaOH: Na_2CO_3, pînă la limita superioară de circa 95% NaOH și 5% Na_2CO_3, presupunînd că metoda Winkler dă rezultate exacte și pentru conținuturi mai ridicate de NaOH.

Pentru a putea aprecia just valoarea ambelor metode indicate aplicînd ultimele perfecționări analitice în această direcție, este necesară o prezentare grafică a rezultatelor găsite, în funcție de valorile teoretice ale amestecurilor sintetice obținute din produse chimic pure, aceste amestecuri fiind și verificate prin analize ulterioare.

Au fost executate o serie de analize pe produse industriale și pe amestecuri sintetice special preparate. În tehnica de lucru s-au introdus unele modificări bazate pe ultimele perfecționări în acest domeniu.

Pentru stabilirea abaterilor celor două metode de la valorile reale s-au făcut prezentări grafice ale rezultatelor găsite la amestecurile sintetice, în funcție de valorile reale.

Diagramele obținute (fig. 1 și 2) la construirea cărora se iau în considerare erorile de determinare uzuale (erori saline, erori de citire, erori de indicatori), au o mare valoare practică, deoarece pot servi la stabilirea rapidă a valorilor reale căutate, pe baza rezultatelor determinărilor analitice efective eliminîndu-se astfel necesitatea aplicării de metode complicate, precum și efectele erorilor metodelor simple.

De asemenea, pe baza diagramei s-a dedus o formulă care permite calcularea rapidă și exactă a valorilor căutate.

Partea experimentală și practică

Analizele de probe industriale s-au lucrat cu următoarele produse: hidroxid de sodiu tehnic, solid, conform STAS 98/62:

	Alcalinitatea totală exprimată în NaOH:
Calitatea superioară	99,7%
I	98,2%
II	96,8%

Alcalinitatea totală exprimată în NaOH s-a raportat la substanța uscată.

Umiditatea s-a determinat cu metoda Marcusson și aparatul Dean-Starck și cu metoda Karl Fischer adaptată pentru aceste determinări de soda caustică în modul următor:

Proba de analizat se încălzește într-un balon de argint, cupru argintat sau cupru timp de 30 min la circa 350°C, și vaporii de apă care se formează sînt colectați într-un vas cu etilenglicol, anhidrizat cu site moleculare sau reactiv Karl Fischer. Apa absorbită se titrează prin metoda Karl Fischer.

Exactitatea determinărilor este de ± 0,01% la probe care conțin 0,02—2% apă. Durata analizei este de aproximativ 45 min.

La prepararea amestecurilor sintetice s-a lucrat cu NaOH purissim. în rotulis și Na_2CO_3 chimic pur. Alcalinitatea totală exprimată în procente NaOH raportat la substanță uscată era de 99,90%.

Prin determinarea exactă a conținutului acestui produs în Na_2CO_3 și introducerea de diferite cantități de Na_2CO_3 chimic pur în soluția lui, în apa distilată, complet lipsită de CO_2, lucrînd într-o atmosferă de gaz inert fără bioxid de carbon, s-au preparat o soluție de bază și 10 soluții-etalon cu conținuturi diferite în Na_2CO_3, crescînde în intervale relativ egale.

Modul de executare a probelor

În linii esențiale a fost păstrat modul de executare a analizei inițial indicat de L. Winkler.

10 ml de probă dizolvată sau de leșie se diluează cu 100 ml apă distilată fiartă lipsită de CO_2, se adaugă mai departe 10 ml soluție de $BaCl_2$ (10%) cu 6—8 g zaharoză, și după un scurt repaus se titrează cu HCl etalonat și fenolftaleină ca indicator, de la roșu la incolor.

Adăugarea de zaharoză, nou introdusă de noi prin analogie cu lucrările lui Westerberg pentru analiza apelor naturale, are scopul de a favoriza cristalizarea carbonatului de bariu format și a accelera depunerea lui, care fără această măsură se face greu și durează mult.

Pentru prepararea soluției de bază s-au dizolvat 40 g NaOH purissim. în apă distilată, fiartă, lipsită de CO_2, soluția fiind adusă la semn într-un balon cotat de 1 000 ml cu aceeași apă distilată.

După o omogenizare temeinică au fost luate probe de 40 ml — 1,6 g NaOH substanță solidă și titrate cu soluția etalonată de HCl *n*/1, ceea ce corespunde unui consum de soluție de titrare de circa 40 ml HCl *n*/1, deci mai puțin decît o biuretă.

Etalonarea soluției de HCl *n*/1 s-a efectuat paralel și cu Na_2CO_3 p.a. (E. Merck,) sau Na_2CO_3 obținut prin calcinarea $NaHCO_3$ la 270°C și prin dozarea conținutului în HCl pe cale gravimetrică în formă de AgCl. S-a lucrat numai cu biurete verificate; nu au fost utilizate pipete decît după o supraverificare prin cîntărirea conținutului lor pe balanța analitică.

Ca indicatori de viraj s-au folosit: soluția de fenolftaleină de 0,5% în alcool etilic și soluția de metiloranj de 0,1% în apă distilată.

Soluția de clorură de bariu ($BaCl_2.2H_2O$) s-a preparat cu o concentrație de 10% în apă distilată.

Ca zaharoză s-a folosit produsul cristalizat uzual.

Titrări după Winckler, Westerberg și Smith-Wode

Pentru aceste titrări după L. Winkler s-au introdus și modificările recomandate de Westerberg și Smith-Wode la analizele apelor naturale.

Astfel, pentru titrarea propriu-zisă s-au măsurat 40 ml din soluție cu o biuretă sau o pipetă verificată și s-au introdus într-un balonaș de titrare împreună cu 50 ml apă distilată lipsită de CO_2 și 20 ml soluție de clorură de bariu cu 6—8 g zaharoză și șase picături de soluție de fenolftaleină de 0,5%.

Durata operațiilor a fost de circa 3 min.

Vasul de titrare a fost închis etanș cu un dop, și după agitare s-a lăsat în repaus 20 min la temperatura camerei.

După depunerea carbonatului de bariu format, hidroxidul de sodiu în soluție a fost titrat cu HCl *n*/1 și fenolftaleină ca indicator, de la roșu la incolor.

Într-o altă probă de 40 ml de soluție din balon cotat s-a titrat alcalinitatea totală, fără adaos prealabil de soluție de clorură de bariu. Titrările s-au efectuat folosind, în parte, fenolftaleina ca indicator și, în parte, metiloranj (soluție apoasă de 0,1%), titrînd în primul caz pînă la incolor, iar în al doilea caz pînă la portocaliu intermediar.

Consumul de HCl *n*/1 pentru carbonatul aflat în soluție în cazul metiloranjului este dublu decît în cazul fenolftaleinei ca indicator de viraj.

Cantitatea necesară de zaharoză este, după indicațiile lui Westerberg și Smith-Wode, 10 g pentru 25 ml soluție de $BaCl_2$ de 10%. Formarea cristalelor de carbonat de bariu și accelerarea depunerii pot fi favorizate printr-o scurtă încălzire.

Titrări după Warder

La 40 ml din balonul cotat măsurați cu biureta (timp de așteptare 2 min) s-au adăugat 50 ml apă distilată practic lipsită de CO_2 și șase picături de soluție de fenolftaleină de 0,5% în alcool etilic. Apoi s-a titrat cu soluție de HCl *n*/1, întîi la incolor și apoi după adăugare de trei picături de soluție de metiloranj de 0,1% în apa distilată pînă la nuanța intermediară portocalie a metiloranjului.

Prepararea soluțiilor de analiză din substanțe pure și pregătirea lor pentru etalonare

40 g NaOH chimic pur (Merck) s-au dizolvat în apă distilată, lipsită de CO_2, s-au introdus într-un balon cotat de 1 000 ml și s-a adus la semn cu apă distilată, lipsită de CO_2. După omogenizare temeinică au fost luate, cu ajutorul unei biurete verificate, probe de cîte 40 ml, care corespund la 1,6 g NaOH substanță solidă.

Compoziția NaOH chimic pur a fost determinată pe de o parte prin analiza gravimetrică a metalelor alcaline, iar pe de altă parte prin analiza gaz-volumetrică a bioxidului de carbon, indicată în recomandările ISO, și prin metoda de distilare cu presiune redusă, recomandată de Westerberg.

Pentru a obține soluții cu conținuturi cunoscute și bine determinate în NaOH și Na_2CO_3 a fost preparată o soluție-etalon luînd în calcul cantitățile de $NaCO_3$ găsite inițial prin analiză, în NaOH chimic pur și adăugînd cantități diferite de Na_2CO_3 p.a. (Merck).

Raporturile componenților au fost variate astfel încît conținutul în NaOH să scadă la fiecare etalon cu circa 0,5%, crescînd în același timp conținutul de $NaCO_3$ tot cu circa 0,5%.

În felul acesta au fost preparate 10 soluții-etalon în afară de soluția de bază inițială, ale căror compoziții reprezintă valorile de referință pentru construirea diagramelor.

Rezultatele obținute la aplicarea comparativă a celor două metode (Winkler și Warder) au fost prezentate în diagrame.

În aceste diagrame sînt trecute în abscise valorile obținute cu metodele cele mai precise, metoda gravimetrică pentru dozarea ionului de sodiu și metoda gaz-volumetrică pentru determinarea bioxidului de carbon din carbonatul de sodiu.

Valorile obținute prin metodele Winkler și Warder au fost trecute în ordonate.

Diagonala prezentată printr-o linie dreaptă punctată reprezintă valorile de referință pentru care valorile coordonatelor sînt egale.

Celelalte două linii aproximativ drepte reprezintă liniile care se obțin ca medii din 10 determinări diferite executate după metoda Winkler și după metoda Warder.

Fiecare determinare și deci fiecare punct trecut în diagramă reprezintă media aritmetică a patru determinări paralele.

În ceea ce privește limitele de precizie a metodelor Winkler și Warder trebuie remarcat următoarele:

Punctele notate în diagramă reprezintă, așa cum s-a menționat, valori medii a patru titrări; din zece asemenea puncte s-au construit liniile medii descrise, care în diagramă apar sub formă de linii practic drepte.

Tabela 1

PREZENTAREA VALORILOR ANALITICE PENTRU CONȚINUTURILE ÎN NaOH ȘI Na_2CO_3 ALE ETALOANELOR

Nr. crt.	NaOH (prin dozare gravimetrică a sodiului), %	Na_2CO_3 (prin dozarea gaz-volumetrică și volumetrică după distilarea cu presiune redusă), %
Proba de bază	97,07	0,56
1	96,72	1,04
2	96,50	1,53
3	95,97	2,14
4	95,80	2,55
5	95,36	3,10
6	94,74	3,50
7	94,38	4,10
8	93,86	4,50
9	93,50	5,08
10	93,05	5,40

Titrările obținute după metoda W i n k l e r, executate prin determinări paralele, coincid între ele la dozările de NaOH cu precizia de 0,05—0,1 ml, ceea ce corespunde la 1—2 picături și la o împrăștiere de 0,1—0,3%. În cazul titrărilor de Na_2CO_3 diferența dintre valorile găsite este de 0,05—0,1 ml, ceea ce corespunde la o împrăștiere de 0,2—0,35%.

Erorile mediilor acestor titrări provin din erorile metodei propriu-zise, erori subiective inevitabile de citire ale executanților și erori care se datoresc intervalului de viraj al indicatorului.

Împrăștierea valorilor este mai mare la metoda W a r d e r deoarece aici intră în calculul valorii de carbonat și un factor « 2 », care dublează în final mărimea erorii de observație; pentru hidroxid eroarea se mărește în același fel întrucît valoarea carbonatului intră în expresia de calcul.

Astfel, pe cînd eroarea minimă de titrare după W a r d e r este la NaOH de 0,05—0,1 ml (1—2 picături de soluție de titrare) sau 0,15—0,25% la titrare de carbonat (Na_2CO_3), eroarea este tot 0,05—0,1 ml (1—2 picături), însă împrăștierea este de la 0,3—0,7%.

Avînd în vedere măsurile de precauție luate la executarea analizelor, atenția și precizia maximă la efectuarea titrărilor, erorile și împrăștierile găsite trebuie considerate ca normale și inevitabile în condițiile indicate de lucru.

Din aceste date reiese că precizia metodei W a r d e r este mai mică decît cea a metodei W i n k l e r.

Prezentarea grafică în diagramă, separat pentru dozarea hidroxidului și carbonatului, pe de o parte, și pe de altă parte pentru metodele W i n k l e r și W a r d e r, pe lîngă punerea în evidență a preciziei în fiecare caz, permite și determinarea grafică rapidă a rezultatelor corectate pentru fiecare metodă în urma titrărilor efectuate.

Calculul rezultatelor după metoda W i n k l e r

Datele indicate pentru efectuarea analizei corespund în mare parte indicațiilor din GOST 2263-43, care prevede luarea în lucru a 40 g de produs solid cîntărit cu precizia de 0,01 g, introducerea într-un balon cotat de 1 000 ml, la temperatura de 20°C, omogenizarea conținutului după aducerea la semn cu apă distilată, fiartă, lipsită de CO_2, folosirea pentru titrare a unei soluții de acid clorhidric $n/1$ cu factori de corecție și cu fenolftaleină ca indicator cu adaos de soluție de $BaCl_2$ și titrarea unei alte probe în HCl $n/1$ și metiloranj ca indicator fără adăugare de $BaCl_2$ soluție. Conținutul în NaOH și Na_2CO_3 este:

$$\% \text{ NaOH} = \frac{40 \cdot v \cdot f}{G} \cdot 100$$

și:

$$\% \text{ } Na_2CO_3 = \frac{53\,(v_1 - v) \cdot f}{G} \cdot 100$$

în care:

v este volumul soluției de HCl $n/1$ consumat la titrare după adaos de soluție de $BaCl_2$ și fenolftaleină ca indicator, ml;
f — factorul soluției de HCl $n/1$;
G — greutatea probei, mg;
40 — echivalentul NaOH, mg;
v_1 — volumul soluției de HCl $n/1$ consumat la titrare cu metiloranj ca indicator, fără adaos de soluție de $BaCl_2$, ml;
53 — echivalentul în Na_2CO_3, mg.

Calculul rezultatelor după metoda W a r d e r

Titrarea probei, așa cum s-a menționat, se face cu HCl $n/1$, întîi cu fenolftaleină ca indicator, de la roz la incolor, și apoi, în continuare, cu metiloranj ca indicator, de la galben la roz. La prima parte a titrării (cu fenolftaleină), la neutralizare se consumă întreaga cantitate de hidroxid și jumătate din carbonatul prezent în probă, care trece în bicarbonat, provocînd decolorarea fenolftaleinei. În a doua parte a titrării cu metiloranj ca indicator se neutralizează a doua jumătate a carbonatului de sodiu din probă, care a fost transformată în bicarbonat la titrarea cu fenolftaleină și trece mai departe în clorură de sodiu; metiloranjul virează în punctul final de la galben la roz. În acest caz formulele de calcul sînt:

$$\% \text{ NaOH} = \frac{40\,(v_1 - v_2) \cdot f}{G} \cdot 100$$

și:

$$\% \text{ } Na_2CO_3 = \frac{53 \cdot 2 \cdot v_2 \cdot f}{G} \cdot 100 = \frac{106 \cdot v_2 \cdot f}{G} \cdot 100$$

în care:

v_1 este volumul soluției de HCl $n/1$ consumat la titrare cu fenolftaleină, ml;
f — factorul soluției de HCl $n/1$;
G — greutatea probei luate pentru analiză;
v_2 — volumul soluției de HCl $n/1$ consumat în continuare la titrare, ml, după virarea fenolftaleinei cu metiloranj ca indicator pînă la viraj de roz pal;
40 — echivalentul NaOH, mg;
53 — echivalentul Na_2CO_3, mg.

★

La reprezentarea grafică o dreaptă este dată de ecuația:

$$y = mx \pm n$$

în care:

y este ordonata;
x — abscisa;
n — o constantă care reprezintă distanța de la originea sistemului de coordonate pînă la punctul de intersecție cu axa ordonatelor a dreptei;
m — un coeficient exprimat prin tangenta unghiului α al dreptei cu axa absciselor.

Dacă acest unghi $\alpha = 45°$, $m = \text{tg}\alpha = 1$.

Dacă mai departe dreapta trece prin originea sistemului de coordonate, $y = x$. Aceasta este ecuația dreptei de referință a diagramelor noastre, avînd $m = 1$ și $n = 0$.

Dreptele care reprezintă rezultatele după metoda W i n k l e r și metoda W a r d e r sînt practic paralele cu linia de referință și corespund la forma $y = x \pm n$, în care x este expresia pentru procente NaOH și procente Na_2CO_3 calculate după metodele W i n k l e r și W a r d e r indicate, iar n segmentul de dreaptă între punctul de origine a sistemului de coordonate și punctul de intersecție a dreptei cu axa ordonatelor; n se poate măsura pe această axă pentru fiecare caz în parte, obținîndu-se astfel expresia pentru calculul valorilor exacte din rezultate obținute după metoda W i n k l e r sau W a r d e r (în ipoteza ca să respecte condițiile stabilite pentru executarea operațiilor).

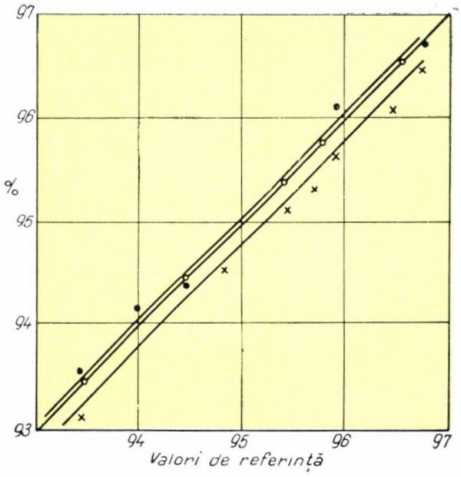


Fig. 1.
Dozarea NaOH:
* — Winkler; + — Warder; o — etalon.

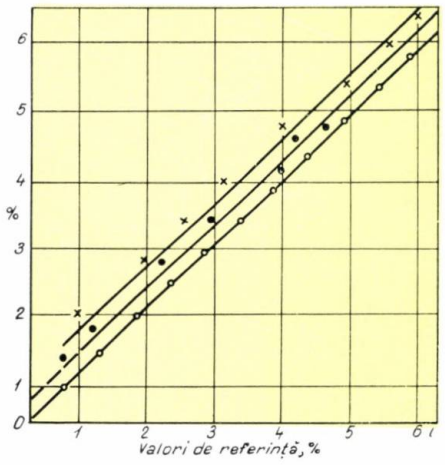


Fig. 2.
Dozarea Na_2CO_3:
* — Winkler; + — Warder; o — etalon.

Este firesc că distanța dintre dreapta de referință și dreapta pentru metoda respectivă este constantă, întrucît erorile saline și erorile de indicatori sînt valori constante pentru condițiile date; numai erorile de citire nu au o valoare constantă și reprezintă cauza împrăștierii măsurărilor.

Astfel, din diagrame se obțin valorile n ca abateri medii constante de la valorile exacte.

Pentru titrările de NaOH:

La metoda Winkler: $n = +0{,}1\%$.
La metoda Warder: $n = -0{,}2\%$.

Pentru titrările de Na_2CO_3:

La metoda Winkler: $n = +0{,}2\%$.
La metoda Warder: $n = +0{,}7\%$.

Cu ajutorul acestor valori se obțin formulele modificate pentru calculul rezultatelor exacte.

Pentru metoda Winkler:

$$\% \ NaOH = \frac{40 \cdot f \cdot v}{G} \cdot 100 - 0{,}1$$

$$\% \ Na_2CO_3 = \frac{53 \cdot f\,(v_1 - v)}{G} \cdot 100 - 0{,}2$$

Pentru metoda Warder:

$$\% \ NaOH = \frac{40\,(v_1 - v_2) \cdot f}{G} \cdot 100 + 0{,}2$$

$$\% \ Na_2CO_3 = \frac{106 \cdot v_2 \cdot f}{G} \cdot 100 - 0{,}7$$

Concluzii

Diagramele (fig. 1 și 2) cu curbele construite obținute din mediile aritmetice ale determinărilor după metodele Winkler și Warder pot servi la transformarea rezultatelor analitice găsite în valori reale.

Diagramele dau astfel posibilitatea de a aplica metode simple, ușor executabile, însă mai puțin exacte pentru a stabili rapid rezultate precise și mai departe de a pune în evidență abaterile determinărilor făcute de la valori reale pentru fiecare dintre metode.

Din aceste prezentări grafice se vede clar că precizia metodei Winkler este mai mare decît a metodei Warder.

Folosirea formulelor de calcul cu corecțiile respective, introduse de autor în această lucrare, permite să se aplice la fel de bine ambele metode, obținînd rezultate exacte.

Notă

În afară de modificarea introdusă la precipitarea cu soluție de $BaCl_2$ în metoda Winkler, și anume precipitarea în prezență de zaharoză pentru accelerarea depunerii și cristalizării precipitatului, s-a mai elaborat și o metodă modificată la dozarea carbonatului, care, însă, nu a fost luată în considerație la construirea diagramelor.

S-a luat în lucru o cantitate mai mare de hidroxid de sodiu care conținea atît carbonat cît corespundea consumului aproximativ unei biurete de soluții de HCl $n/10$. Precipitarea s-a făcut în prezență de zaharoză cu o soluție de $BaCl_2$ (10%) adăugată în exces. După precipitare, hidroxidul liber în exces rămas în soluție se neutralizează imediat cu HCl, folosind fenolftaleina ca indicator. Carbonatul de bariu depus în urma precipitării se filtrează, se spală cu apă distilată și se redizolvă cu un exces exact măsurat de soluție de HCl $n/10$. Acidul clorhidric neconsumat la redizolvare se retitrează cu soluția de NaOH $n/10$; din consumul de acid clorhidric pentru neutralizarea carbonatului de bariu format și izolat se poate calcula conținutul în carbonat al hidroxidului analizat. Ionul Ba^{2+} din carbonat se poate doza și după dizolvarea lui pe cale complexometrică folosind la titrare sarea tetrasodică a acidului etilendiaminotetraacetic, complexonul IV, iar ca indicator mixt rodizonatul de sodiu cu negru de eriocrom T, titrînd la $pH = 10$ de la violet la verde. Acest mod de lucru înlătură influența erorii saline la titrarea carbonatului, pe de o parte, iar pe de altă parte permite reducerea erorii de citire la biuretă prin utilizarea unei cantități mai mare de probă cu un consum mai mare de soluție de titrare.

Bibliografie

1. Kolthoff, I. M. și Stenger, V. A. Volumetric Analysis, **II**, 1947, p. 108, Interse. Publ. Inc. New York.
2. Warder, R. B. În: Am. Chem. J. **3**, nr. 55, 1881, p. 232. Chem. News nr. 43, 1881, p. 228.
3. Poethken, W. și Manicke, P. În: Z. Anal. Chem. **79**, 1929, p. 241.
4. Partridge, E. P. și Schroeder, W. C. În: Ind. Eng. Chem. Anal. nr. 1, ian. 1932, p. 271.
5. Straub, G. În: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. nr. 4, apr. 1932, p. 290.
6. Lindner, J. În: Z. Anal. Chem. **72**, 1927, p. 135; **78**, 1929, p. 188.
7. Liteanu, C. Chimia analitică cantitativă. București 1962.
8. Smith, L. și Wode, G. Ztschr f. angew. Chemie **41**, 1928, p. 208.
9. Westerberg, K. În: Svensk, Tekn, Tidser. **40**, 1912, p. 49.
10. Slator, A. În: Chem. Ztbl. **IV**, 1920, p. 392.
11. Treadwell, F. P. Lehrbuch d. anal. Chem. **II**, 1925, p. 522—525. Verl. Springer W., Wien.
12. *** R.P.R. STAS 98-62, 98-51, 98-49.
13. *** U.R.S.S. GOST 22-63—59.
14. *** R.S.C. CSN 651415-53.
15. *** R.P.B. BDS 2362-61.
16. *** R.D.G. TGL 2861-62.
17. *** Franța NF-T 20—323-60; 20—322-60.
18. *** ISO/Tc-47 (Belgique — 14) 115. Comite ISO/Tc-47-chim.
19. *** ISO/Tc-47 (Secr. 139) 281-1963.
20. *** ISO/Tc-47-1956.
21. *** ISO/Tc-47 — 1953.
22. Kuzneţov, V. E. Reactivii și produsele chimice, traducere din limba rusă, Ed. tehnică, București, 1956.

M. Constantinescu, Elvira Vrăbiescu, Verona Andreescu şi M. Zapan

STUDIU CINETIC

ASUPRA EFECTELOR ELECTRICE ÎN TIMPUL SCHIMBULUI DE IONI AI UNOR CATIONIŢI GRANULARI*

În această lucrare s-au analizat efectele care rezultă prin aplicarea de tensiuni electrice asupra schimbătorilor de ioni în acţiunea lor de dedurizare a apei potabile. Aceasta poate fi considerată ca o soluţie de elctroliţi, foarte diluată, cu rezistenţă electrică mare. S-a urmărit efectul tensiunii electrice asupra a doi cationiţi granulari: Wofatit F şi Amberlite IR 120 mai întîi, în apă bidistilată (pentru comparaţie) şi în apă potabilă din conducta Bucureşti. Încercările asupra apei potabile au unele avantaje pentru studiu faţă de soluţiile mai concentrate, deoarece apa de conductă are concentraţii mici de săruri dizolvate, şi efectul electrolizei nu poate apărea decît la încercări cu tensiuni electrice mari. În modul acesta a fost posibilă urmărirea cinetică şi electrochimică a influenţei curentului electric asupra schimbului de ioni.

Dispozitivul folosit pentru cercetări este format dintr-un reactor conţinînd un tub mobil încărcat cu 5 g cationit granular aşezat între doi electrozi de grafit cilindrici legaţi prin conductori de sursa de curent şi de aparatele de măsură cu posibilitatea de a se măsura tensiunea V şi intensitatea I a apei care se află sau curge prin reactor, cu şi fără tensiuni aplicate, precum şi circulaţia lichidului. Măsurătorile s-au efectuat atît în proces static cît şi în proces dinamic sub tensiuni de la zero la 95 V curent continuu şi alternativ, la temperatură 25°C.

În procesul dinamic s-a păstrat în toate încercările acelaşi debit de 50 ml apă în timp de 12 min.

Pentru studierea acestei probleme s-au iniţiat trei categorii de măsurători în condiţiile instalaţiei descrise.

A. Efectul electric al curgerii apei în timpul schimbului de ioni fără aplicarea unei tensiuni electrice

S-au efectuat încercări asupra cationitului Amberlite IR 120 (regenerat cu HCl 5%, spălat cu apă distilată timp de o jumătate de oră). Iniţial în reactor se afla apă distilată.

Pentru a urmări efectul curgerii s-a înregistrat potenţialul electric produs de polarizarea diferită a celor doi electrozi în timpul schimbului în procesul dinamic. Pentru aceasta s-au măsurat intensitatea I produsă de curgerea apei de conductă prin reactor în timpul schimbului (fig. 1), fără aplicare de tensiune electrică.

S-a constatat că apa bidistilată atît în procesul static cît şi în curgere continuă, adică în procesul dinamic, nu produce curent în galvanometru (cu precizie de $6{,}6.10^{-8}$ A); de asemenea, apa de conductă în procesul static.

În procesul dinamic al apei de conductă apare un curent de foarte mică intensitate care scade apoi în timpul schimbului de ioni. Acest curent se datoreşte polarizării diferite a celor doi electrozi. Iniţial, polul la intrare a fost pozitiv.

Efectul curgerii constă şi în antrenarea ionilor H^+ rezultaţi din schimbul ionic, în sensul curgerii. Este cunoscut că ionii H^+sînt mai mult adsorbiţi de electrodul de grafit decît alţi cationi. Rezultă că electrodul spre care are loc curgerea apei va deveni în timp mai pozitiv, putînd chiar să devină el polul pozitiv. De aceea curentul iniţial produs scade cu timpul căci creşte aciditatea apei care a trecut prin tubul cu cationit.

Concomitent apare şi un potenţial de ordinul de mărime 0,1 V, care variază în timpul curgerii şi care indică efectul

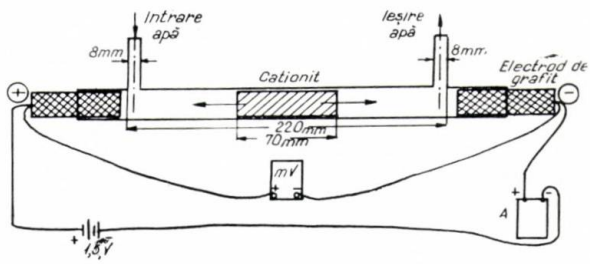


Fig. 1. Schema dispozitivului pentru măsurarea vitezelor schimburilor de ioni.

schimbului ionic. Acest potenţial a fost observat şi studiat pentru prima oară de noi [1]. Se poate considera potenţialul format în timpul schimbului ionic şi ca o sumă a potenţialului de curgere care apare la trecerea unui lichid prin medii poroase cu potenţialul complex dat de schimbul de ioni.

Se cunoaşte expresia potenţialului de curgere S, care este proporţional cu potenţialul electrocinetic ζ, constanta dielectrică a soluţiei D, presiunea p şi invers proporţional cu conductivitatea soluţiei K şi viscozitatea soluţiei η:

$$S = \zeta \left(\frac{D \cdot p}{K \cdot \eta} \right).$$

În cazul unui regim staţionar de curgere şi fără schimb de ioni, S este constant. Dacă procesul este însoţit de un schimb de ioni, S variază o dată cu valorile medii ζ, D şi K şi devine constant o dată cu stabilirea stării staţionare, adică atunci cînd schimbătorul de ioni este saturat.

Asupra curgerii apei de conductă peste masa de cationit fără tensiune electrică aplicată au fost remarcate următoarele:

Electrodul unde intră apa se polarizează iniţial pozitiv; se adsorb cationi Ca^{2+} mai mulţi decît anionii Cl^-, astfel încît celălalt electrod care se află încă în apă distilată rămîne negativ.

Potenţialul rezultat scade în timp, pe măsură ce se polarizează şi al doilea electrod cu ioni H^+.

Ordinul de mărime iniţial al curentului care se formează numai în cazul curgerii şi în condiţiile noastre de lucru a fost de 10^{-5} A (0,01 mA).

Intensitatea iniţială a curentului care se datoreşte curgerii creşte proporţional cu debitul apei.

La distanţe diferite ale tubului cu cationit faţă de electrozi, şi anume aşezat la jumătatea distanţei de electrodul unde

* Lucrare prezentată la Sesiunea republicană de chimie, Iaşi 1964.

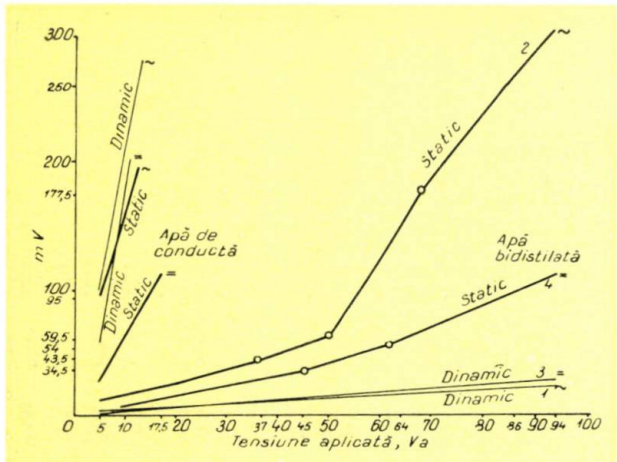


Fig. 2. Variaţia tensiunii la bornele reactorului aflat sub tensiuni aplicate V_a măsurate în prealabil.

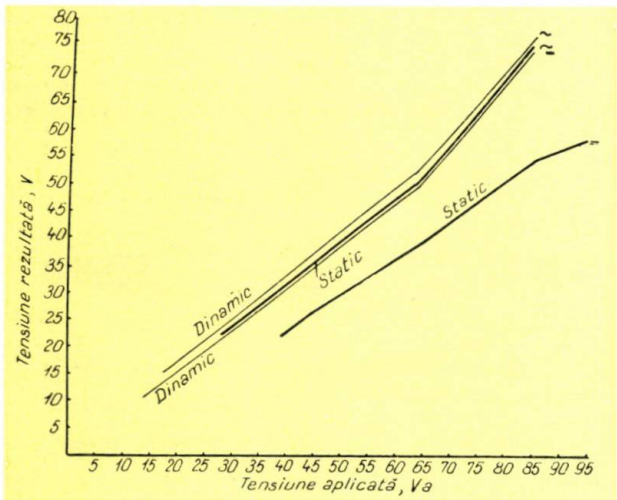


Fig. 3. Efectul tensiunilor aplicate V_a mai mari de 20 V asupra apei de conductă în timpul schimbului ionic.

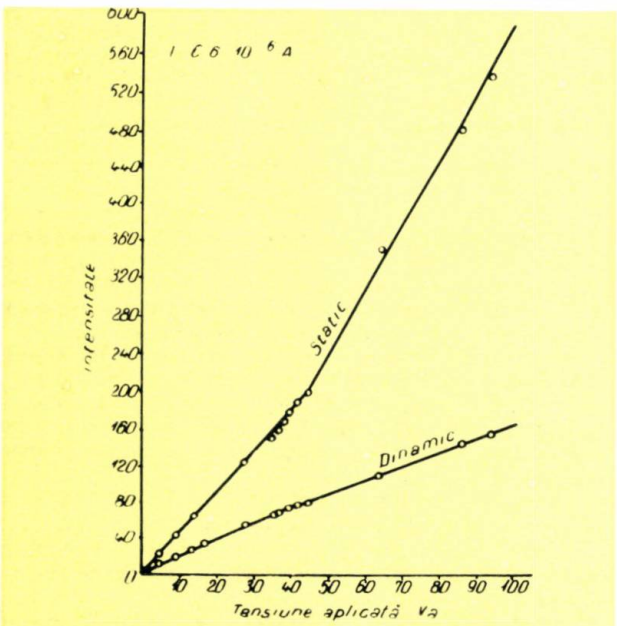


Fig. 4. Diagramă I/V_a pentru apa bidistilată în regim dinamic: I — intensitatea curentului la borne; V_a — tensiunea aplicată (=).

intră apa faţă de distanţa de celălalt electrod, s-a constatat că intensitatea iniţială a potenţialului produs de curgerea apei a fost dublă faţă de cazul în care cationitul era aşezat la mijloc.

De asemenea, rata scăderii uniforme a intensităţii curentului electric format a fost tot de două ori mai mare şi este proporţională cu intensitatea sa iniţială.

B. Efectul tensiunii de curent continuu şi de curent alternativ asupra cationiţilor

O dată cu aplicarea unei tensiuni exterioare se pot produce două efecte: un efect al tensiunii aplicate şi un efect contrar, de polarizare a electrozilor datorită curgerii apei şi tensiunii aplicate.

Rezistenţa electrică a apei potabile este mare pentru că concentraţia în ioni este mică; (astfel se evită electroliza chiar la tensiuni mari).

În diagrama din figura 2 sînt arătate variaţiile (în mV) funcţie de tensiunea aplicată (volţi aplicaţi V_a), atît pentru apa bidistilată cît şi pentru apa de conductă, pentru fiecare în proces static şi în proces dinamic de curgere. La aceste perechi de curbe corespund cîte una pentru tensiunea de curent continuu şi cîte una pentru tensiunea de curent alternativ.

Efectul tensiunii se observă în general cu tendinţă de creştere uniformă (mV) în raport cu mărirea tensiunii aplicate; în proces static, la anumite tensiuni, curbele din diagramă se frîng şi continuă cu o înclinare mai mare sau mai mică. La aceste tensiuni variază brusc conductibilitatea în tubul cu cationiţi. Variaţia prin salt a conductibilităţii în cazul curentului alternativ înseamnă o viteză de schimb mai mare cu care se eliberează cationiţii H^+ şi cu care se fixează cationii Ca^{2+} şi Mg^{2+}.

Aceste tensiuni-limită se află pentru apa bidistilată la circa 36, 50 şi 68 V curent alternativ şi la circa 45 şi 62 V curent continuu în procesul static (cînd în reactor rămîne aceeaşi apă pusă iniţial) (fig. 2), [2], [4]. În procesul dinamic al apei distilate, discontinuitatea extrem de mică a curbei apare la circa 50 V, şi efectul tensiunii continue este foarte apropiat de cel al tensiunii curentului alternativ (fig. 2) [1], [3].

Deosebirea dintre rezultatele proceselor static şi dinamic se poate explica prin concentraţia apei în cationi iniţiali de Ca^{2+} şi Mg^{2+} care în proces static scade în timpul schimbului, pe cînd în proces dinamic concentraţia ionilor apei care intră rămîne constantă. În procesul dinamic de subliniat mai este încă faptul că apare şi o variaţie între concentraţii la electrodul unde intră apa faţă de electrodul unde ea iese. Se manifestă deci, după cum s-a arătat, şi efectul curgerii care duce la o polarizare diferită a electrozilor şi contrară efectului tensiunii aplicate.

Pentru apa de conductă în contact cu cationitul, curbele arată înclinări mult mai mari ale efectului aplicării de tensiuni faţă de cele ale apei bidistilate, cu toate că limita de tensiuni aplicate nu depăşeşte 20 V. Aceasta arată conductibilitate mare în reactor datorită vitezei de schimb ionic mare, care creşte o dată cu concentraţia ionilor în soluţie. Panta acestor curbe este o indicaţie a măsurii vitezei de schimb.

În figura 3 se arată că în regiunea aplicării de tensiuni mari 20—95 V curent continuu şi alternativ, static şi dinamic, variaţiile conductibilităţilor apei de conductă dau curbe drepte aproape paralele şi apropiate. Tensiunile la bornele reactorului sînt cu cîţiva volţi mai mici decît tensiunile aplicate. În procesul dinamic curbele pentru ambele feluri de curent sînt foarte apropiate, pe cînd în procesul static sînt mai îndepărtare.

Măsurători concomitente s-au făcut şi asupra intensităţii curentului în timpul schimbului şi în aceleaşi alternative pentru apa bidistilată şi apa de conductă. Rezultatele confirmă aceleaşi puncte de discontinuitate pentru toate cazurile, ceea ce corespunde legii lui Ohm (fig. 4.).

Polarizarea electrozilor la aplicarea de tensiuni

Au fost măsurate intensitatea I şi tensiunea V înainte şi după aplicarea fiecărei tensiuni şi s-a constatat:

În cazul apei bidistilate, după aplicarea tensiunii de 5 V curent continuu atît în procesul static cît şi în cel dinamic

apar curenți de polarizare contrarii celui aplicat, de ordinul 1 mV și 0,01 mA. Mărind succesiv tensiunea aplicată pînă la 95 V se constată o creștere a acestor valori numai de 2—3 ori.

În cazul curentului alternativ, curentul de polarizare este de ordinul 1 mV și 0.001 mA și rămîne aproape neschimbat pînă la 95 V.

În cazul apei de conductă, după aplicarea tensiunii de 5 V curent continuu, curenții de polarizare sînt de 10 mV și 0,3 mA în procesul static și de 20 mV și 0,7 mA în procesul dinamic. Aceste valori variază foarte puțin cînd tensiunea aplicată crește de la 5 la 95 V.

În cazul curentului alternativ ordinul de mărime este de 2 mV și 0,02 mA, care rămîne aproape neschimbat la creșterea tensiunii aplicate. Curentul alternativ nu produce efect de polarizare.

Prin urmare, curenții de polarizare la apa de conductă sînt ca tensiuni și intensități de 10—30 de ori mai mari decît în cazul apei bidistilate, dar nu cresc decît puțin cu tensiunea aplicată, deci reflectă și ei efectul concentrației.

Din observațiile expuse se pot trage cîteva concluzii generale destul de importante:

— Faptul că și apa bidistilată care scaldă cationitul prezintă discontinuități la înscrierea curbei efectului aplicării curentului electric arată că metoda de studiu este suficient de sensibilă.

— Creșterea vitezelor de schimb ale cationitului începe de la tensiuni mici cînd concentrația apei de epurat este mai mare în ioni de schimb.

— Panta curbelor efectului aplicării de tensiune este mai mare la concentrații ionice mari, cînd și vitezele de schimb sînt mai mari; deci, înclinarea pantei curbei poate fi o măsură a vitezei de schimb (fig. 2).

Aplicarea unei tensiuni asupra cationitului în proces dinamic mai duce la următoarele constatări:

Dacă se aplică o tensiune de 12 V (=), intensitatea crește de la valoarea 10^{-5} A (în cazul fără aplicare de tensiune) la 10^{-2} A. Tensiunea poate fi aplicată astfel încît să corespundă cu polii curentului de curgere sau invers.

Curentul produs de tensiunea aplicată scade uniform în timp cu o rată proporțională cu intensitatea sa ca și curentul de curgere.

S-a constatat că și curentul tensiunii aplicate produce o polarizare inversă a electrozilor (fapt cunoscut în cazul curentului continuu și căruia se datorește în parte scăderea în timp a curentului tensiunii aplicate).

Dacă se scoate din circuit după un timp tensiunea aplicată se constată un curent invers, denumit și curent de depolarizare. În probele noastre acest curent de depolarizare apare efectiv după aplicarea tensiunii de 12 V (=), iar după 15 min ajunge de circa 10 ori mai mic decît curentul aplicat, respectiv de ordinul 10^{-3} A.

Curentul de depolarizare măsoară de fapt curentul de polarizare. În figura 2 sînt trasate curbele atît pentru apa distilată cît și pentru apa de conductă care arată:

— Efectul concentrației în electrolit dacă se compară două cîte două curbele apei distilate cu cele ale apei de conductă.

— Efectul curenților de polarizare care rezultă din comparația două cîte două a curbelor rezultate sub tensiune de curent continuu și sub tensiune de curent alternativ (fig. 3).

— Efectul curgerii apei peste cationit, care rezultă din comparația curbelor proceselor statice cu cele dinamice.

În ceea ce privește efectul concentrației, curbele obținute în procese statice pentru curent (=) și (~) cu apă de conductă sînt în aceeași ordine și aproape paralele cu cele respective pentru apă distilată, dar nu în același interval de tensiune aplicată (fig. 2).

Aceasta confirmă faptul în ceea ce privește viteza de schimb: efectul tensiunii poate înlocui efectul concentrației, ceea ce este foarte important.

Curbele obținute în procese dinamice cu curent (=) și (~) sînt foarte apropiate atît la apa bidistilată cît și la apa de conductă, dar ocupă extremele diagramei; la apa distilată efectul aplicării tensiunii este foarte mic, pe cînd la apa de conductă se constată un efect mare al tensiunilor aplicate (pantă mare a liniilor).

Se știe că metoda procesului dinamic este folosită industrial și are avantajul să excludă efectul scăderii concentrației în timpul schimbului ionic.

Metoda procesului dinamic este favorabilă pentru curent alternativ deoarece la aceeași tensiune aplicată conductibilitatea este mult mai mare decît în cazul curentului continuu.

Diferența dintre aceste două curbe reprezintă tocmai efectul curenților de polarizare care frînează efectul tensiunii asupra schimbului; acești curenți nu se produc cu curent alternativ.

În ceea ce privește efectul curgerii, se constată că pentru concentrații de mărimea celor din apa de conductă tot procesul dinamic cu curent alternativ este mai favorabil, așa cum rezultă din comparația curbelor obținute în ambele cazuri.

C. Încercări sub tensiune cu măsurarea directă a vitezei de schimb

După regenerarea cationitului cu soluție 5% HCl i s-a redus în mare măsură activitatea, trecînd peste el 100 ml soluție $CaCl_2$ de concentrație 0,00228 g CaO/ml, adică o soluție de circa 20 de ori mai concentrată în ioni Ca^{2+} decît apa de conductă, astfel ca activitatea remanentă să poată fi mărită sau redusă prin acțiunea tensiunii electrice aplicate.

Aparatul s-a spălat apoi cu apă distilată și pus în proces dinamic cu apă de conductă. S-a stabilit debitul de apă la 50 ml în 12 min și s-au luat probe care s-au analizat. Concomitent s-au măsurat tensiunea *V* și intensitatea *A* la cei doi electrozi după fiecare probă. Aceste încercări au decurs în două moduri:

1) *Cu aplicarea unei singure tensiuni.* S-au aplicat separat tensiunile 1,55, 3,10 și 4,45 V curent continuu. În fiecare caz s-au luat cîte o probă inițială fără tensiune și 10 probe sub tensiunea respectivă. În total s-au trecut peste cationit cîte 550 ml apă de conductă în timp de două ore.

Fără tensiune, trecînd 550 ml apă în aceleași condiții viteza de schimb rămîne constantă.

Curbele din figura 5 arată variații în plus sau în minus ale vitezei de schimb în primele intervale de timp, dar de la un anumit moment în toate trei cazurile se menține aceeași viteză de schimb. Toate cele trei decalaje inițiale sînt negative, adică corespund la scăderi ale vitezei de reacție, deoarece probele au durități mai mari decît proba inițială, luată înainte de aplicarea tensiunii.

2) *Cu aplicarea succesivă a tensiunii.* S-au aplicat tensiuni de la 4 pînă la 90 V curent continuu. S-au luat probe a 50 ml după fiecare schimbare a tensiunii aplicate, care a crescut din 12 în 12 min. După efectul lor de dedurizare s-au trasat curbele din figura 6.

Se constată, în general, aceleași variații ale vitezei de schimb ca și în cazul (1); variațiile apar nu numai în timp, ci și concomitent cu creșterea tensiunii în interval de două ore. Stabilizări se manifestă de la anumite tensiuni, dar sînt diferite ca semn și valori în cele patru cazuri considerate, și anume:

Cu cationitul așezat la mijloc între doi electrozi: curba *1* obținută prin aplicare de tensiuni negative la intrarea apei și curba *2* obținută prin tensiuni pozitive aplicate la intrarea apei în reactor.

Cu cationitul așezat mai aproape de ieșirea apei curbele *3* și *4* obținute în condiții similare cu curbele *1* și *2*.

Astfel considerăm cazul *a*, curbele *1* și *3*, cînd sensul curgerii apei este împiedicat de electrodul cu tensiune negativă și cazul *b*, curbele *2* și *4*, cînd sensul curgerii corespunde cu tensiunea pozitivă (fig. 7).

În cazul *a* curgerea apei împiedică polarizarea catodului cu ioni H^+ și favorizează pe cea a anodului cu ioni Cl^-. Valoarea constantă a potențialului de polarizare este atinsă mai tîrziu și la o tensiune aplicată mai mare în cazuul *a* decît în cazul *b*.

Trebuie considerat că ionul H^+ are o mobilitate de circa șase ori mai mare decît alți anioni și cationi și se adsoarbe puternic pe electrod.

În cazul *a* viteza de schimb a cationitului este mai mică față de viteza de schimb fără aplicare de tensiune, dar este mai mare în cazul *b* cînd sensul curentului este ca al celui produs de curgerea apei.

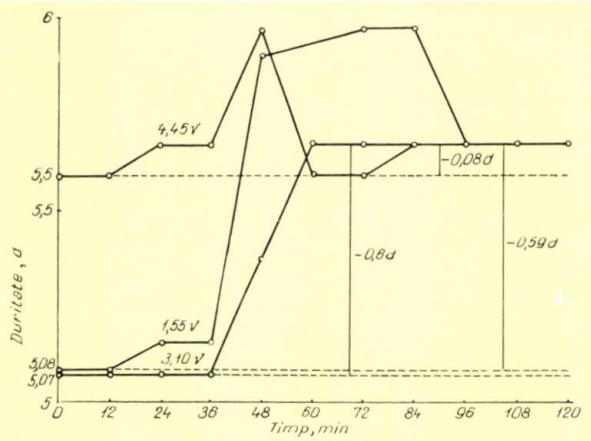


Fig. 5. Variaţia vitezei de schimb ionic sub tensiunile aplicate de 1,55, 3,10 4,15 V curent continuu, în proces dinamic:
d — grade de duritate (germane).

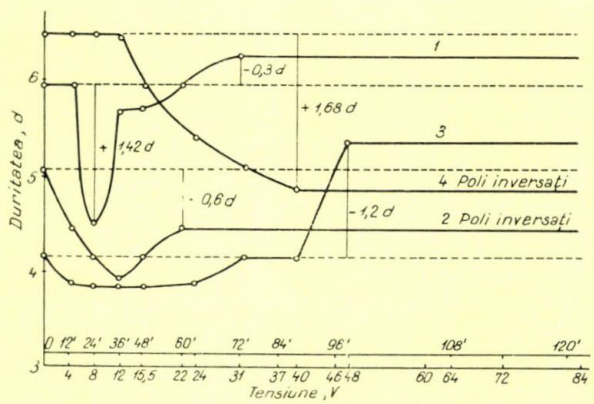


Fig. 6. Variaţia vitezei de schimb ionic sub tensiuni crescătoare, curent continuu, în proces dinamic:
1 şi *2* — aşezarea cationitului în mijlocul reactorului; *3* şi *4* — aşezarea cationitului mai aproape de electrodul pozitiv.

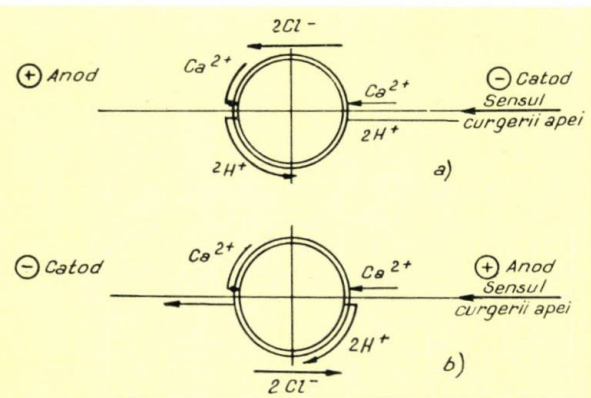


Fig. 7. Schema asupra mişcării ionilor în granula de schimbători de ioni sub influenţa curentului continuu aplicat în proces dinamic:
a — polul negativ aplicat la intrarea apei în reactor;
b — polul negativ aplicat la ieşirea apei din reactor.

Dacă cationitul este aşezat mai aproape de ieşirea apei, sensul curgerii rămînînd acelaşi, atunci în cazul *a* (pol negativ la intrare) viteza de schimb este de patru ori mai mică decît dacă cationitul este aşezat la distanţe egale de cei doi electrozi şi valoarea constantă a polarizării se atinge mai tîrziu şi la o tensiune mai mare; în cazul *b*, însă, cu cationitul deplasat creşterea vitezei de schimb este de trei ori mai mare.

Din aceste încercări rezultă că aplicarea unei tensiuni poate mări sau micşora viteza de schimb şi că factorii principali sînt parametrii constructivi ai reactorului, cum sînt distanţele tubului de cationit faţă de electrozi, precum şi sensul curentului faţă de sensul curgerii apei.

Consideraţii teoretice pentru explicarea diagramelor

Dacă se consideră că viteza de schimb este proporţională cu potenţialul de difuzie din stratul care înconjoară granulele de cationit şi în care are loc schimbul şi considerînd granulele ca nişte sfere, atunci rezultă că în cazul *a* acest potenţial de difuzie este într-adevăr mai mic datorită faptului că sensul curgerii se opune difuziei ionilor H^+ spre catod, pe cînd în cazul *b* sensul curgerii favorizează ionii H^+ spre catod (fig. 7).

Trebuie considerat că ionul H^+ are conductibilitatea echivalentă ionică 313 cm²/ohm la 25°C, totuşi mobilitatea sa absolută, în cm/s, este extrem de mică, de aproximativ 0,003 cm/s la 1 V/cm; ceilalţi cationi au mobilitatea de 5—6 ori mai mică.

Rezultă că mobilitatea ionilor este comparabilă chiar cu vitezele mici ale curgerii apei.

Potenţialul de difuzie pentru schimbul de cationi cu valenţe inegale este dat de expresia:

$$e = \frac{RT}{F}\left[\frac{u}{(u+v)n^+}\ln\frac{a_1^+}{a_2^+} + \frac{v}{(n+v)n^-}\ln\frac{a_2^-}{a_1^-}\right]$$

în care:

a_1^+ şi a_2^+ reprezintă activitatea ionilor H^+ în stratul geliform (epilamen), respectiv în soluţie;

a_1^- şi a_2^- — activitatea ionilor Cl^- în strat, respectiv în soluţie.

Această expresie aplicată pentru schimbul între soluţia de $CaCl_2$ cu cationit acid se poate simplifica considerînd aportul de potenţial al ionilor Cl^- nul, adică $V=0$, deoarece provine din $CaCl_2$ şi este atras de ionul H^+ care se mişcă în sens invers, aşa încît ionul Cl^- poate fi considerat static la nivelul stratului geliform:

$$e = \frac{0{,}059}{2}\lg\frac{a_1^+}{a_2^+}$$

Dacă ionii H^+ au viteze mai mici din cauza curgerii apei (cazul *a*), a_2^+ este mare în soluţie, şi potenţialul de difuzie va fi mai mic.

Faptul că de la o anumită tensiune viteza de schimb rămîne constantă, deşi tensiunea aplicată creşte, se poate explica prin stabilirea unui echilibru dinamic de schimb care nu mai poate fi influenţat de creşterea odată cu tensiunea a vitezei ionului de H^+.

Ca şi în orice proces eterogen, se pot deosebi trei viteze ale etapelor componente:

— Viteza de difuzie a ionilor Ca^{2+} spre cationit.

— Viteza reacţiei de schimb.

— Viteza de difuzie a ionilor H^+ din cationit.

Viteza cea mai mică va fi aceea a întregului proces de schimb.

În cazul de faţă cele trei viteze sînt influneţate în mod diferit de tensiune, de viteza de curgere a apei şi de sensul lor reciproc. Astfel, cu creştera tensiunii va creşte viteza ionilor H^+, dar şi a ionilor Ca^{2+} spre catod, şi aceasta va scădea viteza de difuzie a ionilor Ca^{2+} spre suprafaţa cationitului.

Variaţia vitezei de schimb la anumite tensiuni sau intervale de tensiuni sînt tocmai cazuri de acomodare între condiţii, respectiv între vitezele participante la schimb.

Viteza ionului este produsul între mobilitatea μ şi numărul de volţi împărţit prin distanţa între electrozi $v=\mu \cdot V/l$.

Rezultă că distanţa dintre electrozi este importantă la tensiunile la care viteza ionului hotărăşte viteza de schimb.

Este de remarcat în figura 8 diagrama I/V de polarizare care pentru cele patru cazuri reprezintă linii perfect drepte.

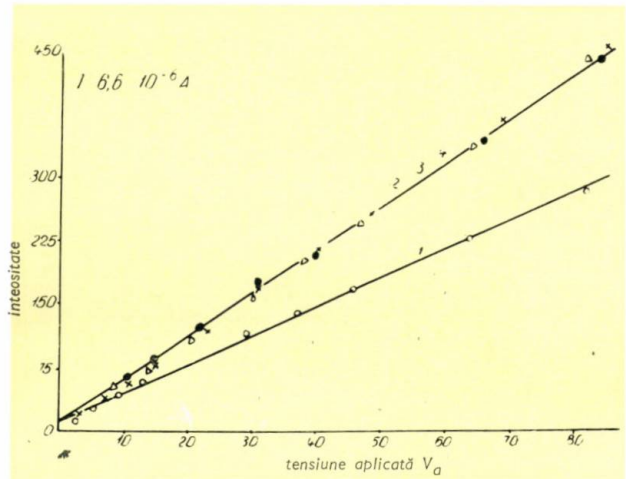


Fig. 8. Curbele de polarizare I/V la bornele reactorului pentru cazurile *1,2,3,4*, din figura 6.

1 — ○ cationitul la mijloc; electrodul (—) la intrarea apei;
2 — × cationitul la mijloc; electrodul (+) la intrarea apei;
3 — Δ cationitul mai aproape de electrodul (+); electrodul (—) la intrarea apei;
4 — ● cationitul mai aproape de electrodul (—); electrodul (+) așezat la intrarea apei.

Se remarcă faptul interesant că liniile *2*, *3* și *4* coincid.

Coincidența 2, 4 arată că în cazul cationitului deplasat curba I/V nu este influențată dacă se schimbă sensul tensiunii aplicate.

Concluzii

Lucrarea analizează prin măsurători procesele cinetice care apar în timpul schimbului ionic al caționiților în acțiunea lor de dedurizare a apei în condiții statice și dinamice, cu și fără tensiune aplicată de curent continuu și alternativ între 0 și 90 V.

Efectul tensiunii electrice aplicat cationiților este un proces complex care depinde de condițiile de experimentare. A rezultat că tensiunea de curent continuu produce curenți de polarizare numai în cazul procesului dinamic al apei.

În cazul tensiunii de curent alternativ nu apare efect de polarizare, iar în cazul procesului static nu se manifestă curentul datorit curgerii.

S-au studiat factorii de care depinde mărimea curentului de polarizare și de curgere, precum și modul lor de măsurare în timp din diferențele curbelor care rezultă prin aplicarea de tensiuni de curent continuu și alternativ în procesele statice și dinamice (cap. *B*).

S-a scos în evidență efectul tensiunii aplicate funcție de concentrația soluției în contact cu cationitul prin comparația efectelor cu apă distilată și cu apă de conductă.

S-a arătat că efectul tensiunii electrice devine cu atît mai activ, începînd cu tensiuni mici, cu cît concentrația în electrolit a soluției este mai mare.

S-a explicat de ce curentul alternativ are efect mai favorabil decît curentul continuu pentru creșterea vitezei de schimb ionic; primul nu produce curenți de polarizare.

S-a arătat că în ceea ce privește variația vitezei de schimb în timp, efectul tensiunii este similar cu efectul concentrației.

Se explică variația vitezelor de schimb și echilibrul dinamic final prin considerații electrocinetice (cap. *C*).

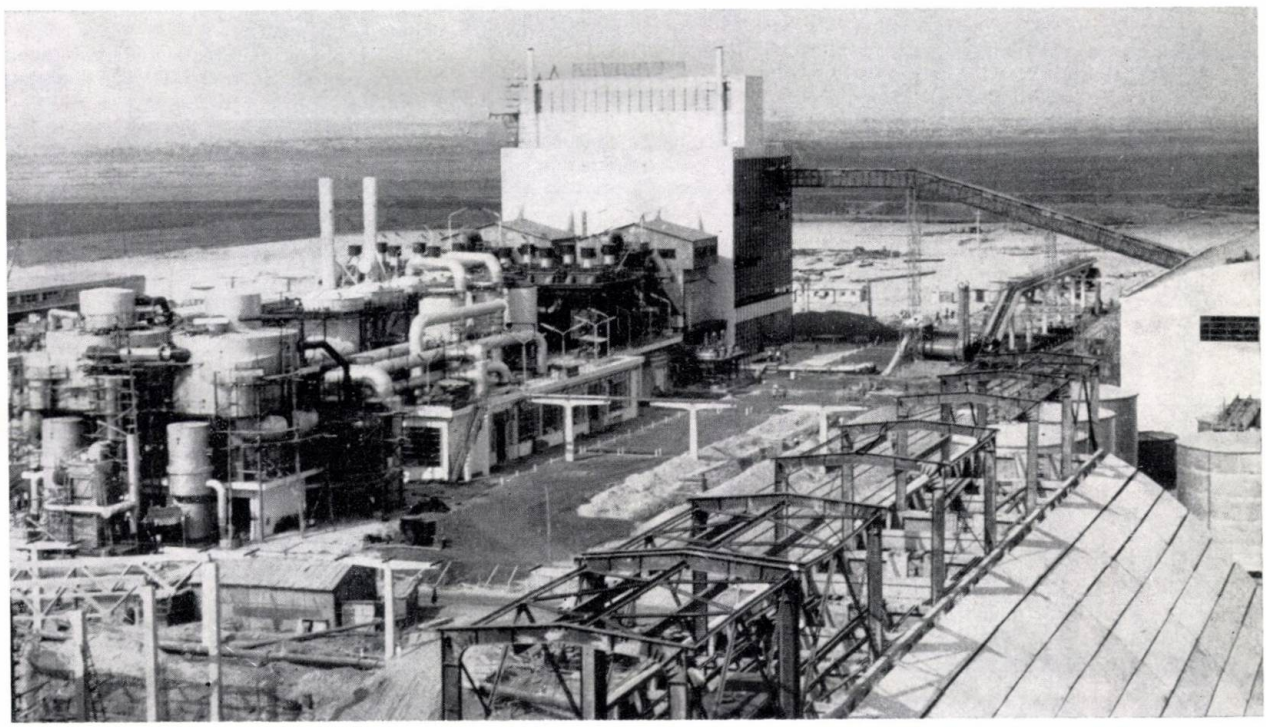
Meritul acestei lucrări este de a evidenția ansamblul unor aspecte electrocinetice care se pot interacționa în procesul aparent simplu al unui schimb de ioni.

Lucrarea mai arată că efectele electrice depind de natura ioniților, de felul schimbului ionic, de adîncimea de regenerare prealabilă și de condițiile de lucru.

Bibliografie

1. Zapan, M. și colab. În: Rev. Chim. **15,** nr. 9, sept. 1964, p. 553.
2. Zapan, M. și colab. În: Rev. Chim. **8,** nr. 8, aug. 1957, p. 524.
3. Zapan, M., Constantinescu, M. și Vrăbiescu, E. În: Rev. Chim. **11,** nr. 6, iun. 1960, p. 319.
4. Ionescu, T. Schimbătorii de ioni. București, Editura tehnică, 1961.
5. Dima, M. și colab. În: Lucrările de chim. Acad. R.P.R., Iași, **7,** I, 1956, p. 31.
6. Austerweil, V. G. În: Génie Chimique, nr. 9, sept. 1958
7. Atanasiu, A. I. și Facsko, G. Electrochimie. București, Editura tehnică, 1958, p. 221.
8. Usmanov, A. V. și colab. În: Uzbek himiia Jurn., **2,** 1961, nr. 13.
9. Schmith, G. T. și Dranoff, S. J. În: Ind. and Eng. Chem. **3,** 3 aug. 1964.

Catedra de chimie fizică și generală de la Institutul de petrol, gaze și geologie, București.



Combinatul de îngrășăminte — Turnu Măgurele. Fabrica de acid sulfuric.

SCURTE COMUNICARI

R. Popescu şi P. Tomi: **Analiza prin cromatografie de repartiţie gaz-lichid a produşilor monocloruraţi ai hidrocarburilor C_3**

În procesul de clorurare a propenei în vederea obţinerii clorurii de alil se obţin o serie întreagă de produşi cloruraţi. Clorura de alil tehnică obţinută din acest amestec conţine ca impurităţi: 2-clorpropena, 1-clorpropena-*cis*, 1-clorpropena-*trans*, clorura de izopropil şi clorura de *n*-propil.

Diverşi autori s-au ocupat cu separarea acestor amestecuri pe diferite umpluturi cromatografice, încercînd să obţină o distanţare cît mai remarcabilă a componenţilor.

Astfel, M. Singliar şi colaboratorii [1], folosind ca faze staţionare trifenilfosfatul şi polietilenglicolul, separă o serie întreagă de componenţi din amestecul de reacţie. Temperaturile de lucru au fost de 70 şi 100°C.

N. M. Turkeltaub şi N. T. Ivanova [2] au realizat separarea amestecului de produşi monocloruraţi pe o coloană mixtă, folosind ca faze staţionare tricrezilfosfat 5 *M* şi *n*-hexadecan 6 *M*. Timpul de eluţie a fost de 120 min.

A. T. James [3] separă clorura de izopropil de clorura de *n*-propil, folosind benzildifenilul ca fază staţionară.

În această lucrare, autorii şi-au propus ca, folosind o fază staţionară polară, să îmbunătăţească separarea 1-clorpropenei de clorura de izopropil şi a clorurii de *n*-propil de clorura de alil, fără ca timpul de analiză să fie prea mare.

Partea experimentală

În vederea separării derivaţilor monocloruraţi din seria C_3 s-a folosit un aparat Beckman tip G.C.2 A cu celulă de conductibilitate termică. Coloana cromatografică a avut lungimea de 5 m şi diametrul interior de 6 mm. Umplutura coloanei a fost Kieselgur cu granulaţia de 0,2—0,3 mm, impregnat cu dibenzoaţi de etilenglicol, dietilenglicol şi trietilenglicol.

Debitul de gaze a fost de 60 ml/min, iar temperatura în coloană de 30°C. Ca gaz purtător s-a folosit azotul.

Dintre componenţii care formează amestecul, clorura de izopropil, clorura de alil şi clorura de *n*-propil au fost obţinute prin distilare dintr-un amestec de reacţie, iar 1-clorpropena-*cis*, 2-clorpropena şi 1-clorpropena-*trans* au fost sintetizate.

Volumele de reţinere, raportate la clorura de alil, pentru fazele staţionare folosite, sînt date în tabela 1.

În figura 1 este dată analiza unui amestec sintetic în care au fost cuprinşi toţi componenţii studiaţi pe coloana cu dibenzoat de trietilenglicol.

Din tabela 1 şi figura 1 se observă că dibenzoatul de trietilenglicol este o fază staţionară suficient de eficace, cu ajutorul ei putîndu-se separa toţi cei şase compuşi monocloruraţi în bune condiţii.

Pe restul fazelor staţionare au loc suprapuneri sau separări mai slabe, mai ales în ceea ce priveşte clorura de izopropil şi 1-clorpropena-*cis*. Totuşi aceste faze staţionare sînt utile pentru determinările la care nu este necesar să se cunoască precis conţinutul de produse secundare.

Toate fazele staţionare amintite separă clorura de alil complet de toţi ceilalţi componenţi şi atunci cînd nu este necesar să se determine numai conţinutul în clorură de alil, temperatura putînd fi ridicată, ceea ce asigură scurtarea timpului de analiză.

Reproductibilitatea metodei este bună, iar timpul de analiză nu depăşeşte 40 min.

Tabela 1

VOLUME DE REŢINERE A PRODUŞILOR MONOCLORURAŢI AI PROPANULUI ŞI PROPENEI

Componentul	*A*	*B*	*C*
2-clorpropena	0,468	0,364	0,368
Clorura de izopropil	0,670	0,496	0,481
1-clorpropena-*cis*	0,670	0,530	0,523
1-clorpropena-*trans*	0,787	0,667	0,655
Clorura de *n*-propil	0,908	0,807	0,773
Clorura de alil	1,000	1,000	1,000

A — dibenzoat de etilenglicol 20% pe Kieselgur cu granulaţia de 0,2—0,3 mm.
B — dibenzoat de dietilenglicol 20% pe Kieselgur cu granulaţia de 0,2—0,3 mm.
C — dibenzoat de trietilenglicol 20% pe Kieselgur cu granulaţia de 0,2—0,3 mm.

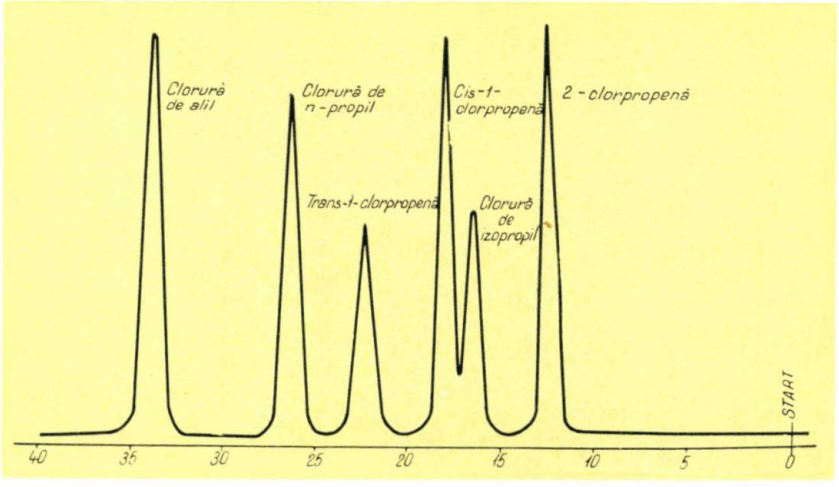


Fig. 1. Cromatograma unui amestec de produşi monocloruraţi ai propanului şi propenei pe coloana cu Kieselgur de granulaţia de 0,2—0,3 mm, impregnat cu 20% dibenzoat de trietilenglicol.

1. Singliar, M., Bobak, A. şi Brida, J. În: Chem. zwesti, nr. 3, mart. 1960, p. 209.
2. Turkeltaub, N. M. şi Ivanova, N. T. În: Plast. massî **8**, 1962, p. 55.
3. James, A. T. În: Chem. Process Eng. **36**, 1955, p. 95.

Institutul PETROCHIM — Ploieşti.

E. Boriaru: **Determinarea *p*H-metrică a germaniului din deşeurile de la semiconductoare**

Germaniul este unul dintre elementele importante din domeniul semiconductoarelor. Complexul format de germaniu cu pirocatechina a fost studiat de M. Nadasy şi K. Ionas (Acta Chimica Hung. **34**, 1962, p. 339) care au stabilit posibilitatea dozării cantităţilor mari de germaniu cu ajutorul acestui complex.

Determinarea este deranjată de următoarele elemente: Sn^{4+}, Sb^{3+}, Fe^{3+}, fiind necesară separarea lor prin distilare în mediu de HCl 6*n* sau prin extracţie cu tetraclorură de carbon în mediu de HCl 9*n*.

Acidul boric pînă la 10 mg şi ionii de arsen nu influenţează determinarea.

Principiul metodei

În lucrarea de față s-a folosit metoda menționată căreia i s-a adus ca modificare separarea germaniului de elementele jenante și final s-a titrat acidul pirocatechin-germanic $H_2[Ge(O_2C_6H_4)_3]$ cu hidroxid de sodiu folosind în loc de indicator de viraj un pH-metru, reducînd în acest fel eroarea determinării la + 0,4%.

Partea experimentală

Aparatura întrebuințată: pH-metru universal M.V. 11; electrod de sticlă — electrod de calomel; agitator electromagnetic; pîlnie de separare de 250 și 100 ml; creuzet de nichel.

Reactivii întrebuințați: hidroxid de sodiu n/50 (fără carbonat); hidroxid de sodiu 10% (fără carbonat); pirocatechina soluție apoasă 100 g/l; acid clorhidric n/10; acid clorhidric concentrat $d = 1{,}19$; tetraclorură de carbon p.a.; soluție alcoolică de roșu de metil 0,1%; etalon de germaniu = 1,4407 g bioxid de germaniu, spectral pur, dizolvat în apă distilată pe baia de apă și adus după răcire la 500 ml.

Modul de lucru

Proba fin majorată și uscată se cîntărește în funcție de conținutul în germaniu (5—100 mg) într-un creuzet de nichel. Se dezagregă cu o cantitate de 6 ori mai mare de hidroxid de sodiu, pînă se obține o soluție limpede. După răcirea creuzetului se dizolvă conținutul în circa 25 ml apă distilată, trecînd soluția la balon cotat de 100 ml, se neutralizează cu H_2SO_3 1n și se aduce la semn. Se ia o parte alicotă cu un conținut de (5—25 mg) de germaniu, se trece într-o pîlnie de separare de 250 ml și se separă la rece germaniul de elementele jenante prin trei agitări succesive de cîte 20 ml tetraclorură de carbon timp de 5 min, în mediu de HCl 9n. Final germaniul este extras în soluție apoasă din faza organică prin trei agitări cu cîte 10 ml de apă. Extractele apoase se trec într-un pahar Berzelius de 250 ml și se diluiază cu apă la 100 ml. Se adaugă trei picături de roșu de metil potrivind la rece pH-ul soluției cu cantități mici de hidroxid de sodiu 10%. Final se ajustează pH-ul la 5 cu pH-metru sub agitare electromagnetică. Se adaugă 3 ml soluție de benzcatechină și se constată o modificare a pH-ului soluția reacționînd acid. Se continuă agitarea și se aduce volumul soluției la 200 ml. Se titrează cu o soluție de hidroxid de sodiu n/50 cu o viteză de o picătură pe secundă pînă la aceeași valoare a pH-ului: 5. La fiecare soluție de pirocatechină, proaspăt preparată, datorită caracterului slab acid i se adaugă NaOH n/50 pînă la pH = 5.

Discuția rezultatelor

Determinarea microcantităților de germaniu s-a aplicat la diferite materiale ca deșeuri de la semiconductoare, distilate și soluții reziduale obținîndu-se rezultate reproductibile, așa după cum se vede din tabela 1.

Tabela 1

Nr. crt.	Germaniu obținut în deșeuri și reziduuri, g %			Media rezultatelor, g %
Deșeu nr. 1	76,65	76,75	76,90	76,76
Deșeu nr. 2	11,05	11,00	11,05	11,03
Reziduu nr. 3	2,21	2,25	2,20	2,22
Reziduu nr. 4	0,50	0,55	0,50	0,516

Nr. crt.	Germaniu obținut în distilate și soluții reziduale, g/l			Media rezultatelor, g %
Distilat nr. 5	8,20	8,25	8,30	8,25
Distilat nr. 6	18,00	18,05	18,10	18,05
Soluție reziduală7	3,42	3,45	3,48	3,45
Soluție reziduală8	0,045	0,050	0,051	0,050

Sensibilitatea metodei este de 10^{-1}.

Față de metodele gravimetrice prin precipitare cu tanin și cu sulfură, metoda prezentată este mult mai rapidă și precisă deoarece îndepărtează o serie de greutăți provenite din cauza filtrărilor și spălărilor dificile.

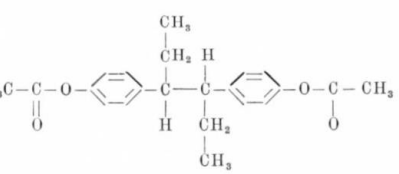
În concluzie, cu ajutorul acestei metode s-a putut stabili cu exactitate bilanțul de germaniu în cadrul procesului tehnologic și poate fi folosită în controlul industrial de fabricație, precum și la determinarea germaniului în concentrate.

Institutul de cercetări chimice — București.

I. Calafeteanu, E. Dumitrescu și P. Grințescu: **Determinarea cantitativă a produsului diacetilhexestrol**

Produsul diacetilhexestrol este sintetizat de fabrica de medicamente « Terapia » — Cluj; produsul nu este înscris în nici o farmacopee.

Din punct de vedere chimic este: 4,4′-diacetoxi-γ-δ-difenilhexan sau 4,4′-diacetoxi-α, β-dietildifeniletan, avînd următoarea formulă:



Produsul, sub denumirea comercială de Sintofolin, se găsește în farmacii numai sub formele lui condiționate comprimate și fiole.

★

Acest studiu a fost necesar din două motive:

— s-a hotărît oficializarea produsului în noua ediție a farmacopeei;

— norma internă a produsului nu prevede nici o metodă de dozare.

Orientîndu-ne după formula de structură a produsului am încercat diferite metode de dozare:

1. *Dozarea gravimetrică* experimentată de noi se bazează pe extragerea și cîntărirea hexestrolului la un anumit pH după prealabila hidroliză a diacetilhexestrolului.

Metoda constituie o inversare a metodei prevăzute în farmacopee [1] pentru dozarea hexestrolului. S-au obținut unele rezultate, însă operațiile multiple prejudiciază reproductibilitatea metodei.

2. *Dozarea volumetrică* bazată pe titrarea excesului de KOH alcoolic 0,5 n, după prealabila hidroliză a produsului, nu a dat rezultate, datorită inconvenientelor create de acetatul de potasiu rezultat.

3. *Dozarea volumetrică* bazată pe titrarea excesului de $AgNO_3$ 0,1 n rămas după precipitarea substanței în mediu alcalin [1] nu a dat rezultate satisfăcătoare.

4. *Dozarea bromatometrică.* Bazîndu-ne pe indicațiile generale de dozare bromatometrică a produșilor esterogeni, date de literatura de specialitate [2], s-a pus la punct următoarea metodă:

Tehnica de lucru

Se cîntăresc exact, într-un flacon conic cu dop rodat de 250 ml, aproximativ 70 mg substanță, în prealabil omogenizată și uscată la etuvă la 105°C pînă la ponderă constantă. Se adaugă 10 ml KOH 0,5 n în alcool metilic și se menține pe baia de apă la refrigerent cu reflux timp de 30 min. După răcire, se adaugă 50 ml acid acetic glacial și se agită pînă la dizolvare. Se adaugă 2 ml soluție de bromură de potasiu 30%, 2 ml acid sulfuric concentrat și 20 ml bromat de potasiu 0,1 n. Se menține flaconul 10 min la întuneric.

Se adaugă 1 g potasiu și 100 ml apă și se titrează cu tiosulfat de sodiu 0,1 n la indicator apă de amidon. Paralel se face și o probă în alb.

1 ml bromat de potasiu 0,1 n este echivalent cu 0,00443 g diacetilhexestrol.

Rezultatele obținute sînt înscrise în tabela 1.

Tabela 1

REZULTATE OBȚINUTE LA DOZAREA BROMATOMETRICĂ A PRODUSULUI DIACETILHEXESTROL

Cantitatea luată în lucru, g	Cantitatea găsită, g	Eroarea, %
0,0713	0,0720	+ 0,98
0,0740	0,0734	— 0,81
0,0724	0,0730	+ 0,82
0,0736	0,0736	—
0,0805	0,0813	+ 0,99
0,0787	0,0795	+ 1,01
0,0781	0,0788	+ 0,90
0,0810	0,0816	+ 0,74
0,0908	0,0916	+ 0,88
0,0809	0,0816	+ 0,86
0,0820	0,0816	— 0,49
0,0816	0,0812	— 0,49

Metoda este simplă, precisă, reproductibilă, și în limitele de erori admisibile poate fi folosită în orice laborator.

Institutul de cercetări chimico-farmaceutic.

1. Farmacopeea Helvetica Supl. II. 1954.
2. Archiv der Pharmazie, 1959, p. 292, 306, 314.

Unele măsuri practice pentru combaterea electricității statice în industria chimică

În anul 1963 au fost elaborate în Uniunea Sovietică măsurile de protecție contra electricității statice în industria chimică.

În conformitate cu acest normativ măsurile de protecție contra electricității statice trebuie luate în întreprinderile industriale care fac parte din categoriile *A* și *B* din punctul de vedere al pericolului de incendiu. În secțiile de fabricație care nu fac parte din aceste categorii, protecția contra electricității statice trebuie realizată atunci cînd aceasta prezintă pericol pentru personalul secției sau cînd exercită o influență negativă asupra procesului tehnologic și calității producției. În aceste cazuri, măsurile de protecție trebuie luate la acele locuri de muncă unde apare pericolul. În încăperile industriale cu pericol de explozie nu este permisă utilizarea de utilaje și dispozitive a căror funcționare este însoțită de apariția sarcinilor de electricitate statică și de descărcări prin scîntei, cum ar fi, de exemplu, transmisii prin curele din materiale neconducătoare de electricitate, valțuri pentru prelucrarea materialelor etc.

Măsurile practice pentru combaterea electricității statice se stabilesc în funcție de particularitățile procesului de producție. Dintre acestea, următoarele măsuri sînt de ordin general:

— legarea la pămînt a utilajelor, conductelor și rezervoarelor;

— utilizarea de materiale care sporesc conductivitatea electrică a mediului (grafit, negru de fum etc.);

— umezirea generală și locală a aerului în locurile periculoase pînă la 70% umiditate relativă sau umezirea suprafețelor materialului electrizat;

— ionizarea aerului sau a mediului din interiorul aparatului, rezervorului etc. prin folosirea de substanțe radioactive, a dispozitivelor de ionizare prin inducție, de înaltă tensiune, de înaltă frecvență sau a dispozitivelor de termoionizare.

Printre măsurile care reduc electrizarea materialelor dielectrice figurează:

— uscarea și curățarea gazelor de particule solide și lichide;

— curățarea lichidelor de particule coloidale;

— vehicularea substanțelor inflamabile cu azot.

În încăperile industriale unde există pericol de explozie și unde sînt folosite substanțe care prezintă pericol de acumulare a electricității statice toate instalațiile tehnologice și de transport trebuie să fie pe cît posibil executate în întregime din materiale conducătoare de curent. Atunci cînd legarea la pămînt se consideră suficientă, aceasta trebuie executată în asemenea condiții încît în orice punct al utilajului, în condiții de aer uscat, rezistența la scurgerea curentului să nu depășească 10^6. Dispozitivele pentru ionizarea aerului prin inducție prin înaltă tensiune sau înaltă frecvență amplasate în încăperi de categoria *A* sau *B* trebuie să fie de construcție antiex.

Pentru ionizarea aerului cu ajutorul substanțelor radioactive pot fi folosite surse de radiații α și β. Acestea pot fi utilizate în orice fel de clădiri din punctul de vedere al pericolului de incendiu.

Pe suprafețele hidrofobe sau pe suprafețe la temperaturi ridicate neconducătoare de electricitate, mărirea umidității aerului nu este eficientă. În unele cazuri, pentru reducerea rezistenței electrice a suprafețelor utilajelor se aplică pelicule conducătoare prin metalizare sau vopsiri cu lacuri conținînd grafit.

Conductele amplasate în interiorul secțiilor sau în afara lor pe estacade sau canale trebuie să formeze pe toată lungimea lor un circuit electric continuu. În cazul unor medii agresive, pentru asigurarea continuității circuitului electric între flanșe la conducte și utilaje se recomandă curățarea minuțioasă a cel puțin două șuruburi și introducerea unor șaibe cositorite sub capetele și piulițele șuruburilor, cu curățarea locurilor de contact. Fiecare sistem de aparate și conducte din interiorul secției trebuie să aibă cel puțin două legături la pămînt. Legături la pămînt individuale sînt obligatorii la amestecătoare, calandre, valțuri, omogenizatoare, compresoare de gaz și de aer, pompe, filtre, uscătoare, dispozitive de transport pneumatic, aparate de sublimare, reactoare (în special cele cu pat fluidizat), mori, site, dispozitive de umplere, evacuare și ambalare a pulberilor, în care prin procesul ce se realizează cu ajutorul acestora pot apărea în scurt timp potențiale periculoase de electricitate statică.

Conductele montate în secții sau în canale în afara secțiilor montate în paralel la o distanță de pînă la 10 cm trebuie să fie legate între ele prin punți de legătură la fiecare 20—25 m pentru egalizarea potențialelor și preîntîmpinarea apariției scînteilor. În locurile de intersecție și de apropiere față de scări sau construcții metalice, cînd distanța dintre acestea și conducte este mai mică de 10 cm, trebuie de asemenea montate punți de legătură. Montarea acestora se face după terminarea montajului conductelor și al utilajului. În locul punților de legătură, la conductele montate pe construcții metalice se face legătura cu acestea la fiecare 25 m. Aceste legături trebuie făcute cu conductoare din oțel cu secțiune de cel puțin 6 mm² cu asigurarea compensării pentru variațiile dimensiunilor conductelor în funcție de temperatură.

Rezervoarele cu capacitate mai mare de 50 m³ trebuie să fie legate la pămînt în cel puțin două locuri diametral opuse.

Pentru citirea nivelului lichidelor inflamabile din rezervoare, se recomandă să nu se folosească dispozitive cu plutitor.

Dacă este totuși necesară folosirea plutitoarelor, acestea trebuie să fie fixate de corzi metalice pentru ca în timpul deplasării pe verticală să nu se poată apropia de pereții rezervoarelor, producîndu-se descărcări prin scîntei ale electricității statice acumulate pe plutitor. Plutitoarele nu trebuie să aibă colțuri ascuțite și muchii pe suprafața lor din aceleași motive. Conductele de legătură dintre cisterne și estacadă trebuie, de asemenea, legate la pămînt. Șinele liniilor de cale ferată ale rampei de încărcare-descărcare trebuie legate între ele și legate la pămînt.

Autocisternele și navele destinate transportului gazelor combustibile lichefiate și lichidelor inflamabile trebuie legate la pămînt în timpul încărcării. Furtunurile de cauciuc folosite pentru transportul aceloraşi fluide trebuie legate la pămînt prin intermediul unui conductor de cupru înfășurat împrejurul furtunului cu un pas de 10 cm în afară sau în interior, cu lipirea unui capăt al acestuia de părțile metalice ale conductei, iar la cealaltă extremitate, de capătul furtunului.

Capetele furtunurilor se execută din metale care prin ciocnire nu produc scîntei.

Întrucît valoarea sarcinii electrostatice a lichidelor neconducătoare de electricitate depinde, printre alți factori, de viteza de curgere, s-a stabilit experimental și se admit pentru eterul etilic în conducte pînă la 12 mm diametru și pentru sulfura de carbon în conducte pînă la 24 mm diametru viteze maxime admise de curgere de 1 — 1,5 m/s.

La conducte de diametre mai mari, vitezele de curgere pentru aceste fluide nu trebuie să depășească 1,0 m/s.

Pentru alcooli, esteri și cetone, vitezele de curgere nu trebuie să depășească 9—10 m/s.

Pentru a reduce pericolul de acumulare a electricității statice, lichidele trebuie să fie menținute cît mai pure, în special să fie lipsite de particule coloidale. Pereții conductelor, rezervoarelor și utilajelor cu care aceste conducte vin în contact trebuie să aibă o suprafață netedă. La introducerea acestora în rezervoare și cisterne trebuie evitate o amestecare puternică, pulverizarea și împrăștierea lor. Din acest motiv introducerea lichidelor combustibile în rezervoare printr-o vînă de lichid în cădere liberă este interzisă. Țeava de introducere se prelungește pînă aproape de fundul rezervorului, cu dirijarea vînei de lichid spre peretele acestuia. Lichidele inflamabile trebuie introduse în rezervoare printr-un punct mai jos decît nivelul lichidului existent în ele. La prima umplere, viteza nu trebuie să depășească 0,5—0,7 m/s.

Nu este permisă luarea de probe din rezervoare cu lichide inflamabile în timpul umplerii sau golirii acestora. Acest lucru este permis numai cînd lichidul respectiv se află în stare de repaus.

La turnarea lichidelor dielectrice în vase de sticlă sau de materiale plastice este necesar a se folosi pînii metalice legate la pămînt prin legături de la furtunul de alimentare. Piciorul pînii sau legătura la pămînt a acesteia trebuie să ajungă pînă la fundul recipientului.

La transportul gazelor apar fenomene de electrizare a particulelor de impurități, de rugină antrenată de pe conductă, a cristalelor de bioxid de carbon, a picăturilor de condensat etc. De asemenea, pot apărea sarcini electrice la fenomenele de vaporizare rapidă, la dilatare sau comprimare, la fierberea gazelor lichefiate, la trecerea vaporilor prin ajutaje, ventile etc.

Pentru prevenirea unei explozii sau incendiu, în aceste cazuri se iau următoarele măsuri:

— se evită posibilitatea de formare a amestecurilor explozive ale gazelor sau vaporilor combustibili în amestec cu aerul;

— se evită posibilitatea de impurificare a gazelor sau vaporilor cu particule solide și lichide;

— se reduce viteza fluidelor prin mărimea secțiunilor de trecere și se leagă la pămînt instalațiile și conductele.

Dacă aceste măsuri nu sînt posibile sau suficiente, se recurge la ionizarea gazului.

Nu se recomandă îndepărtarea sarcinilor electrostatice dintr-un flux de gaze prin introducerea unor site metalice legate la pămînt, deoarece în acest caz se sporește turbulența fluidului și ca urmare electrizarea lui.

Folosind bioxidul de carbon din butelii sau alte recipiente sub presiune, recipientul, furtunul și ajutajele de evacuare trebuie legate la pămînt în cazul folosirii acestuia în medii explozive.

În cazul vehiculării amestecurilor de prafuri și aer, particulele de praf se electrizează prin ciocnirea între ele sau de pereții aparatelor sau conductelor. Prafurile se electrizează îndeosebi la trecerea prin filtre, la evacuarea prin orificii strîmte, la turbionarea în procesele de sablare etc. Pentru evitarea unor accidente se iau următoarele măsuri:

— evitarea formării de amestecuri explozive eventual prin adăugare sau folosire integrală de gaz inert;

— evitarea, acolo unde este posibil, a formării pulberilor fine;

— mărirea umidității relative a aerului folosit la vehiculare, acolo unde tehnologia permite acest lucru;

— utilajele de producție și transport trebuie să fie confecționate din materiale conducătoare de curent electric, și legate la pămînt;

— să se curețe sistematic, în cadrul unor termene stabilite, toate părțile utilajului, precum și părțile de construcție în care are loc degajarea prafului;

— luarea probelor de praf să se facă cu multă prudență cu dispozitive conducătoare de electricitate legate la pămînt și, dacă este cazul, chiar în mediu de gaz inert. Organele mobile ale unor utilaje legate la pămînt, dar izolate prin lubrifianți, se prevăd cu prize speciale de pămînt. Se recomandă folosirea unor lubrifianți conducători de electricitate.

În secțiile în care există pericol de explozie, motoarele antiex trebuie cuplate direct. Cînd se folosesc transmisii, aceste transmisii trebuie legate la pămînt, recomandîndu-se folosirea de preferință a curelelor trapezoidale în locul celor panle. În aceste cazuri, dacă nu pot fi evitate, se recomandă mărirea umidității relative a aerului sau folosirea de aparate de ionizare pe latura interioară a transmisiei în apropierea roții de curea. Pe suprafața exterioară a curelei trapezoidale se recomandă aplicarea unui lubrifiant alcătuit din 100 părți glicerină și 40 părți negru de fum. Curelele trebuie menținute curate și protejate de ulei. Apărătoarele de curele trebuie să fie instalate la o distanță de cel puțin 20 cm.

Pentru îndepărtarea electricității statice care se acumulează pe oameni în timpul execuției operațiilor de spălare, curățare, ștergere, cauciucare etc., se iau următoarele măsuri:

— se amenajează pardoseli conducătoare de electricitate și se leagă la pămînt platformele de lucru, balustradele scărilor, mînerele ușilor, manetele de comandă ale utilajelor;

— se folosește încălțăminte conducătoare de electricitate, care nu produce scîntei la frecare sau lovituri;

— se interzice folosirea de îmbrăcăminte din fibre sintetice sau din mătase;

— se evită impurificarea pardoselilor cu uleiuri sau alte materiale care sporesc rezistivitatea electrică a acestora.

Prizele de pămînt trebuie să fie executate în forma unui circuit general și să fie amplasate pe cît posibil în locurile cu nivel ridicat al apelor freatice sau cu umiditate medie anuală mare a solului.

Conductoarele de legare la pămînt trebuie să nu fie izolate, și trebuie instalate astfel încît să fie exclusă eventualitatea întreruperilor întîmplătoare sau accidentale. Toate legăturile trebuie realizate prin sudare. În primii doi ani de exploatare trebuie urmărită starea solului deasupra dispozitivului de legare la pămînt. În cazul tasării solului se completează cu pămînt și se bătătorește bine. Verificarea legăturii cu pămîntul se face o dată cu reviziile periodice ale echipamentului electric, după fiecare reparație a utilajelor și nu mai rar, o dată la șase luni.

Cel puțin o dată pe an trebuie măsurată rezistența opusă de priza de pămînt la împrăștierea curentului.

Cronică

A VIII-a Conferință internațională de chimie coordinativă

A VIII-a Conferință internațională de chimie coordinativă și-a ținut lucrările la Viena între 7 și 11 septembrie 1964. Au participat peste 600 de specialiști din 33 de țări. Largul interes pentru problemele chimiei coordinative constă în marele avînt și în importanța pe care a dobîndit-o, în ultimul timp, acest domeniu al chimiei.

Pentru dezvoltarea chimiei coordinative seria de conferințe internaționale, care se țin din doi în doi ani, constituie un imbold deosebit de puternic. Ea a început cu întîlnirea de la Welwyn, în Anglia (1951), la care, pe lîngă chimiștii britanici care cultivau chimia complecșilor, au participat și cîțiva străini. Schimbul de vederi ce s-a realizat aici a fost socotit atît de esențial încît s-a luat hotărîrea să se organizeze periodic asemenea conferințe. A doua întîlnire a fost la Copenhaga (1953), a treia s-a ținut la Amsterdam (1955) și apoi succesiv la Roma (1957), Londra (1959), Detroit (1961), Stockholm și Uppsala (1962) și Viena în 1964. Fiecare dintre acestea a fost organizată prin grija societății de chimie din țara gazdă, cu sprijinul Uniunii internaționale de chimie (IUPAC) și cu participare internațională tot mai numeroasă.

Chimia coordinației începe cu vasta operă a lui Alfred W e r n e r și cu ingenioasa lui teorie asupra coordinației (1893), care permite clasificarea și explicarea marii mulțimi de combinații « de ordin superior ».

Ideile pe care se bazează teoria lui A. W e r n e r au dus la sistematizarea coherentă a tuturor combinațiilor complexe cunoscute, au explicat proprietățile lor chimice, electrochimice și altele, au permis obținerea de noi și noi clase de compuși și au sugerat investigații cu privire la noi proprietăți.

Rodnicia teoriei lui A. W e r n e r a fost excepțională: A. W e r n e r a primit premiul Nobel în anul 1913. Gîndirea din chimia complecșilor a fost dominată, timp de o jumătate de secol, de principiile teoriei lui A. W e r n e r.

Concepțiile cu privire la valențele principale și secundare, care asigură coordinarea liganzilor în jurul nucleului complexului, repartizarea în spațiu a forțelor de valență, cu realizarea configurațiilor octaedrică și tetraedrică sau plan-pătratică, ușurința cu care se explicau fenomenele de izomerie cunoscute și se prevedeau cazurile încă nedescoperite, logica strînsă a comportării electrochimice a soluțiilor de complecși și altele, apoi aplicațiile aproape spectaculoase ale combinațiilor complexe, în chimia analitică mai ales, reprezentau directivele fecunde care orientau toată cercetarea domeniului timp de o jumătate de veac.

În țara noastră, chimia complecșilor a fost cultivată cu rezultate valoroase. Inițiată la Universitatea din Iași de prof. N. C o s t ă c h e s c u, ea a fost ilustrată mai ales de prof. Gh. S p a c u, care și-a legat numele de prepararea unui mare număr de clase de combinații complexe, precum și de numeroase metode analitice, bazate pe formarea de complecși. Lucrările științifice ale prof. Gh. S p a c u și colaboratorilor săi sînt cunoscute și apreciate în literatura de specialitate și ele formează un capitol important al chimiei românești.

Prin al patrulea și al cincilea deceniu ale secolului nostru, în chimia organică se produce un puternic reviriment. El este determinat de progresele mari ale chimiei fizice, de marea dezvoltare a metodelor fizice și de apariția unor noi mijloace puternice de investigație pe care fizica nouă le pune la îndemîna cercetării, precum și de aplicarea teoriei cuantice a legăturilor chimice, mijloc fecund de rezolvare a problemelor de structură chimică. De aceste posibilități uriașe chimia coordinației a beneficiat pe scară mare. I s-au deschis multe căi noi pentru cunoașterea profundă și multilaterală a complecșilor, a formării și stabilității lor, a structurii, reactivității și altele.

Literatura privitoare la problemele chimiei coordinative a crescut tumultuos, iar rezolvările ce s-au adus în tematica acestui domeniu au servit și la promovarea multor ramuri ale chimiei și ale științei în general.

Interesul pentru chimia coordinației nu se mai mărginește la un mănunchi de specialiști din cîteva laboratoare disparate, ci el reunește un număr mare de oameni de știință, care abordează o largă tematică, de la cele mai abstracte teorii ale chimiei cuantice pînă la aplicații foarte concrete în biologie, în cataliză sau în tehnica semiconductoarelor.

La a VI-a conferință de la Detroit s-au prezentat, pe lîngă cîteva referate de ansamblu, 68 de lucrări originale. În 1962, la Stockholm, numărul lucrărilor s-a ridicat la 285. În fața unei producții științifice atît de masive, organizatorii Conferinței de la Viena au limitat numărul lucrărilor primite și au profilat conferința după trei secții în care aveau să se prezinte lucrări privitoare la:

— natura legăturii chimice în compușii coordinativi;

— noi compuși de coordinație;

— noi metode și rezultate ale chimiei coordinative în soluție.

Astfel, la a VIII-a conferință, ținută în sălile marelui hotel « Vienna Intercontinental » din capitala Austriei, s-au prezentat șase referate de ansamblu și 180 de lucrări originale.

Comunicările de ansamblu, ținute de către specialiști cu renume mondial, au privit fundamentarea fizică a noilor concepții asupra coordinației, interacțiunea metal-metal în compușii coordinativi, s-au ocupat de natura legăturilor în cristalohidrați și în compușii numiți clatrați, pentru care se prevăd importante perspective, au tratat configurația chelaților cationici tetraedrici și octaedrici, rolul compușilor organometalici în dezvoltarea chimiei coordinației etc.

În ceea ce privește aporturile originale, la secția I s-au prezentat lucrări în care se urmărea structura complecșilor, prin interpretarea spectrelor de efect Mössbauer (efect de curînd semnalat în fizică) care informează asupra raporturilor cristalografice și defectelor caracteristice în rețeaua cristalină, asupra numărului de coordinație, etapei de oxidare a nucleului complexului etc., lucrări în care se urmăreau, din spectre optice și de infraroșu, determinarea anumitor grupe de atomi și poziția lor în edificiul complex, lucrări care utilizau date calorimetrice, care măsurau efecte de luminiscență și alte fenomene optice pentru a conchide asupra intensității legăturilor chimice, asupra stabilității compușilor etc.

Un însemnat număr de lucrări utilizau spectroscopia magnetică nucleară pentru a determina formula corectă a unui chelat metalic, prin stabilirea grupării donoare de electroni care realizează o legătură chimică sau momentul cînd apare legătura dintre metal și ligand în raport cu anumite condiții, ca aciditatea mediului, de exemplu, putîndu-se determina astfel constanta de stabilitate a legăturii respective etc.

Este de semnalat că lucrările aduceau, în general, numeroase exemple și date privitoare la clase întregi de compuși și factori determinanți și adesea ele rezolvau, multilateral, problemele puse.

În secția a II-a s-au expus lucrări care au prezentat o mare varietate de noi compuși. S-au arătat noi complecși boranici cu diferiți derivați fosfinici și aminici ca liganzi, s-au înfățișat compuși care conțineau fragmente de borani ca liganzi, de coordinare, s-au prezentat o mulțime de noi derivați din seria complecșilor silanici și siloxanici, de asemenea complecși macrociclici ai germaniului, noi complecși ai reniului și ai hexafluorurilor de gaze rare și multe altele.

Alte grupuri importante de lucrări prezentau compuşii cu olefine şi alte clase de hidrocarburi ale metalelor tranziţionale, complecşii organo-metalici şi organo-carbonili-metalici, polimerii de coordinaţie, complecşii cu numere de coordinaţie puţin obişnuite, complecşii cu produşi naturali ca liganzi. Aceştia din urmă au o importanţă crescîndă pentru cunoaşterea compuşilor şi proceselor biochimice.

În secţia a III-a s-au prezentat rezultate asupra cineticii şi mecanismului reacţiilor în soluţii apoase sau de alţi solvenţi, vizînd un mare număr de obiective. S-au urmărit stabilitatea edificiului complex, stabilizarea etapelor de oxidare; s-au precizat căile descompunerii termice, hidrolitice a unor clase de complecşi, fenomene de autocoordinare, s-au studiat echilibrele succesive ale formării complecşilor şi posibilităţile lor de titrare etc.

O mare importanţă au căpătat combinaţiile complexe pentru lămurirea proceselor de cataliză. Au fost prezentate studii referitoare la rolul unor complecşi în hidrogenarea catalitică şi s-a studiat rolul numărului şi configuraţiei grupelor donoare de electroni ale substratului în activitatea catalitică a unui chelat metalic.

Studiul acizilor complecşi serveşte pentru cunoaşterea mai adîncă a proceselor acido-bazice şi la elaborarea teoriei generale a acizilor şi bazelor tari şi slabe. Un număr de lucrări s-a ocupat de constituţia şi proprietăţile heteropoliacizilor.

Urmărirea stabilităţii complecşilor în diferite medii s-a utilizat în multe lucrări, pentru a se obţine indicaţii asupra reactivităţii chimice, asupra tăriei legăturilor chimice, asupra comportării similare a elementelor în liganzii analogi ş.a.

A fost subliniată, în unele lucrări, importanţa solubilităţii complecşilor în diverse medii pentru fundamentarea proceselor de extracţie a unor metale.

Studiul magnetochimic al sistemelor complicate care formează fierul şi alţi ioni metalici cu proteine, porfirine, ne apropie de cunoaşterea unora dintre procesele de bază ce se petrec în organismele vii. Cîteva lucrări au fost prezentate cu asemenea teme.

Din ţara noastră, la această conferinţă a participat o delegaţie condusă de acad. I. G. Murgulescu, formată din acad. Raluca Ripan, acad. C. Drăgulescu, prof. P. Spacu, membru corespondent al Academiei R.P.R. şi conf. Tatiana Oncescu. S-au prezentat următoarele lucrări:

1. *Cinetica şi mecanismul descompunerii termice a oxalaţilor complecşi ai* Mn (III).

2. *Heteropoliwolframaţi cu ioni de metale tranziţionale.*

3. *Rezonanţa paramagnetică electronică a unor combinaţii complexe de* Cu(II).

4. *Structura complecşilor metalici ai acidului antranil-*N,N*-diacetic.*

Încadrîndu-se în tematica stabilită pentru conferinţă, aceste lucrări au fost apreciate şi primite cu interes de secţiile în care au fost comunicate.

Conferinţa de chimie coordinativă de la Viena, cu toate că şi-a limitat direcţiile preocupărilor pe care avea să le dezbată, a îmbogăţit literatura din acest domeniu cu lucrări de mare valoare.

Discuţiile purtate, schimbul de vederi, de informaţii şi de sugestii care a avut loc între participanţi, în timpul celor şase zile ale conferinţei, reprezintă un tezaur de idei care se va resimţi foarte pozitiv în activitatea ştiinţifică viitoare a beneficiarilor.

Comitetul de iniţiativă al conferinţelor bienale pentru chimia coordinativă a hotărît să consacre viitoarea întrunire aniversării a 100 de ani de la naşterea părintelui coordinaţiei: Alfred Werner fost profesor la Universitatea din Zürich. Cinstindu-i numele şi opera, Conferinţa a IX-a va avea loc în vara anului 1966, la St. Moritz, în Elveţia.

Ca şi la conferinţele anterioare, la Viena au participat specialişti dintre cei mai de vază ai chimiei coordinative: J. Bailar jr.—S.U.A., E. Wiberg—R.F.G., C. C. Addison — Anglia, J. Bjerrum — Danemarca, K. B. Iaţimirski — U.R.S.S., L. G. Sillén — Suedia şi alţii, dar, mai ales, s-a remarcat afluenţa tinerilor oameni de ştiinţă, aceia care, preluînd zestrea înaintaşilor, se angajează să o sporească în ritmul cu care merge înainte astăzi ştiinţa.

Între participanţi a existat o atmosferă de prietenie, înţelegere şi stimă reciprocă. Am desprins în timpul discuţiilor şi diverselor conveniri că delegaţii la conferinţă erau cu toţii animaţi de convingerea că pentru a beneficia de roadele pe care munca şi ştiinţa le pot astăzi asigura, o atmosferă de încredere şi colaborare internaţională, în toate domeniile, este necesară.

Ambianţa unor asemenea sentimente printre oamenii de ştiinţă mi-au întărit şi mai mult propriile convingeri cu care am plecat din Viena, spre Karlovy Vary, pentru a participa la a « XIII-a Conferinţă Pugwash pentru ştiinţă şi probleme mondiale ».

Acad. prof. C. DRĂGULESCU

Conferinţa internaţională pentru combaterea impurificării aerului

În cursul lunii iulie 1964 a avut loc la Strassbourg prima conferinţă internaţională pentru combaterea impurificării aerului. Conferinţa a reunit timp de opt zile un număr de 250 de participanţi din toate ţările; s-au prezentat 14 referate cu privire la combaterea impurificării aerului. S-a ajuns la concluzia că principalii agenţi nocivi sînt oxidul de carbon şi anhidrida sulfuroasă, care, transformîndu-se în acid sulfuric, distruge în special ţesuturile plămînului.

Ca surse de impurificare, experţii au indicat coşurile locuinţelor şi uzinelor, gazele produse de autoturisme şi camioane.

Dintre influenţele nocive ale impurificării aerului au fost citate tulburările sistemului respirator şi ale celui cardiovascular. De asemenea, impurificarea aerului împiedică radierea solară. Această constatare a fost exemplificată prin faptul că, la Paris, impurificarea crescîndă a aerului de la începutul acestui secol a provocat o reducere a duratei strălucirii soarelui, mergînd pînă la 50 de zile, şi a favorizat formarea unor ceţuri dese.

S-au făcut constatări şi asupra influenţei nocive a impurificării aerului în mediul vegetal.

Pentru reducerea efectelor nedorite ale impurificării aerului s-a propus folosirea unor dispozitive care să garanteze o mai bună combustie, un mai bun tiraj, utilizarea de aparate de încălzire specifice pentru anumite categorii de combustibili.

Conferinţa a propus măsuri urmărind ameliorarea carburanţilor, şi anume înlăturarea adaosurilor toxice din carburanţi şi uleiuri. De asemenea, în ceea ce priveşte fabricarea motoarelor, se propune aşezarea unor dispozitive speciale pe sistemele de eşapament.

Problema emiterii produselor sulfuroase şi fluorizate s-a recomandat a fi studiată cu deosebită atenţie pe planul colaborării internaţionale. Totodată, conferinţa recomandă o organizare mai raţională a circulaţiei în marile oraşe şi construirea de autostrăzi de descongestionare în jurul marilor centre.

În cadrul conferinţei s-a propus crearea unui organism de coordonare, de documentare şi cercetare care să lupte contra impurificării aerului pe plan internaţional. S-a propus stabilirea de hărţi europene ale impurificării atmosferice care să indice sursele de impurificare şi distribuirea factorilor care determină această impurificare în funcţie de condiţiile meteorologice, geografice şi sezoniere. Se propune, de asemenea, atît pe plan naţional cît şi internaţional, o strînsă colaborare între serviciile metereologice şi cele consacrate supravegherii impurificării aerului.

Primul congres internaţional de materii grase

Între 12 şi 18 octombrie 1964 a avut loc la Hamburg primul Congres internaţional de materii grase. Congresul a avut loc sub auspiciile secţiei de materii grase a asociaţiei de chimie din R.F.G. Lucrările congresului s-au desfăşurat în cadrul următoarelor opt secţii:

1. Obţinerea corpurilor grase vegetale şi animale, metodologie şi utilaje.

2. Cercetări fundamentale şi analize. Probleme de constituţie, sinteză, modificări chimice (alterarea lipidelor, stabilitate).

3. Materiile grase ca alimente.

4. Biochimia şi biologia clinică. Metabolismul corpurilor grase, probleme de nutriţie, corpurile grase în medicină, lipidele şi creşterea celulelor (cancer), aplicaţiile intravenoase ale corpurilor grase.

5. Săpunuri şi detergenţi. Materii prime şi tehnologie, metode speciale de analiză şi evaluare, aplicaţii.

6. Grăsimile şi acizii graşi în industria lacurilor şi vopselelor şi în pictură.

7. Cosmetică ştiinţifică.

8. Ceruri şi diferite produse lipidice industriale. Metode analitice şi de evaluare, grăsimi, lubrifianţi, auxiliari pentru industria textilă şi pielărie.

Al IV-lea Congres internațional de detergenți

Între 7 și 12 septembrie 1964 a avut loc la Bruxelles al IV-lea Congres internațional de detergenți. În cadrul ședințelor plenare ale congresului au fost prezentate următoarele comunicări:

— Progrese recente în cercetarea fenomenelor interfaciale (prof. I. T. Davies).

— Noi materii prime pentru sinteze de detergenți (prof. H. C. Bauman).

— Pelicula — temă centrală în cercetarea detergenților (prof. I. T. G. Oxerbeeck).

În cadrul secțiunilor congresului s-au dezbătut următoarele probleme:

— terminologia agenților activi de suprafață;

— constituția și proprietățile agenților activi de suprafață;

— noi sinteze și tehnologii de obținere a detergenților;

— metode de analiză;

— noțiuni fundamentale și forțe intermoleculare;

— fenomene electrice la interfaze;

— coeziune, adeziune;

— soluțiile agenților activi de suprafață (solubilitatea și formarea micelilor);

— absorbția și proprietățile straturilor monomoleculare;

— probleme interfaciale ale sistemelor disperse: morfologie, structură infinit mică, filme interfaciale, spumare și antispumare, atomizare, emulsionare, dispersia solidelor;

— utilizările detergenților la albire și spălare în industria cosmetică și alimentară, agricultură, industria textilă, tăbăcărie și hîrtie, industria materialelor plastice, construcții, mine și petrol;

— problema apelor reziduale.

La lucrările congresului a prezentat referate și delegația R.P.R. compusă din: acad. prof. E. Angelescu, ing. St. Anastasiu și ing. Eugenia Jelescu.

Al VII-lea Salon internațional de chimie

Între 21 aprilie și 2 mai 1965 va avea loc la Paris al VII-lea Salon internațional de chimie.

Cu această ocazie vor fi prezentate produse pure, materii prime și finite din industria chimică, materiale plastice și cauciuc, utilaj industrial, echipament de laborator, exponate de inginerie chimică, exponate de tehnică nucleară, exponate în probleme anticorosive.

Primul Simpozion internațional privind desalinizarea apei

Guvernul Statelor Unite a făcut cunoscut că a trimis invitații unui număr mare de guverne pentru a participa la primul Simpozion internațional în problemele desalinizării apei, care va avea loc la Washington în octombrie 1965.

La acest simpozion va fi creat un for internațional pentru coordonarea schimbului de informații tehnice despre transformarea în mod economic a apei sărate în apă potabilă.

Programul simpozionului prevede și vizitarea stațiunii de cercetări pentru desalinizarea apei de la Wrightsville Beach din Carolina de Nord.

Știri din întreprinderi

Pentru a atinge capacitățile de producție prevăzute la Uzina de produse sodice-Ocna Mureș s-au construit și dat în folosință în ultimii ani: șase noi cuptoare de var, un complex pentru dizolvarea varului, 22 coloane de carbonatare-precipitare, opt calcinatoare rotative, două grupuri de distilare-absorbție, două linii de evaporare, trei linii pentru concentrarea și topirea leșiei caustice și altele.

În numai 30 de zile din acest an se realizează aici întreaga producție a uzinei din anul 1945. Aceasta se datorește modernizării proceselor tehnologice. Înlocuirea vechii instalații pentru purificarea gazelor de la cuptoarele de var cu o instalație nouă a dus la sporirea capacității compresoarelor de bioxid de carbon cu 10% și la realizarea unor economii de 4 mil. lei. Introducerea transportului pneumatic al sodei calcinate de la calcinatoare la siloz, în locul vechii instalații, a generat 2,5 mil. lei economii anual, iar prin utilizarea șlamului rezultat la fabricarea acetilenei din carbid, în procesul de fabricare a sodei amoniacale, se realizează aproape 1 mil. lei economii pe an.

Prin folosirea rațională a utilajelor, indicele de utilizare la coloanele de carbonatare-precipitare s-a dublat în comparație cu anul 1946; indicele de utilizare a stațiilor de evaporare a crescut de trei ori, iar la cuptoarele de silicat de sodiu solid cu peste 20%.

★

În urma propunerilor făcute de muncitori, ingineri și tehnicieni, planul M.T.O. din cadrul Uzinelor sodice-Govora a fost îmbogățit. Numai la secția de fabricare a sodei caustice s-au făcut pînă în prezent peste 250 de propuneri privind mecanizarea unor operații pentru ușurarea muncii și crearea de condiții de lucru mai bune. Astfel, s-a reușit ca prin modificările aduse filtrelor de bicarbonat și stației de concentrare, prin creșterea randamentelor în caustificatoarele verticale să se îmbunătățească substanțial indicatorii funcționali ai instalațiilor respective. Îmbunătățirile aduse instalațiilor au contribuit la producerea, pentru prima dată în țara noastră, a sodei caustice de calitate superioară pe instalația de caustificare, similară cu soda caustică obținută prin procesul de electroliză cu catod de mercur și la un preț de cost mult mai redus față de acest procedeu.

Una dintre propuneri a fost trecerea la separarea condensatelor fără clor din condensatorul instalației de distilare. Pusă în aplicare, această propunere a dus la îmbunătățirea calității sodei și la creșterea producției cu peste 20 t/zi, aducînd economii anuale în valoare de circa 6 mil. lei.

★

La Uzina chimică-Valea-Călugărească au intrat în funcțiune două noi secții: tripolifosfat de sodiu folosit în industria de detergenți și sulfatul de sodiu pentru industria de detergenți și coloranți.

Pe linia micii mecanizări, la secția fosfați au fost montate două cristalizatoare pentru fosfații alcalini, care au dus la obținerea unui spor de producție de 287 t. Prin supraîncărcarea țevilor de reacție și montarea unui sistem manivelă la moara de măcinat pirosulfit

de sodiu, producția acestuia a crescut cu 51 t.

În uzină s-au luat măsuri pentru mărirea capacității de centrifugare a fosfatului trisodic, prin montarea unei centrifuge, intensificarea lucrărilor la instalația de uscare a superfosfatului granulat și altele.

★

În ultimul timp, fabrica de cerneluri « Aurora » a asimilat în producție peste 32 de produse de larg consum, în aproape 120 de sortimente. Recent, a fost introdus în fabricație industrială « Adevinolul ». Acest nou produs este fabricat pe bază de poliacetat de vinil și servește la lipirea hîrtiei, cartonului, produselor textile, pielii, lemnului etc. Noul produs este ambalat în flacoane de polietilenă.

★

La Combinatul chimic-Făgăraș a intrat în funcțiune cu opt zile înainte de termen un compresor cu o capacitate de 12 000 m³/h. Cu ajutorul lui se comprimă gazele pentru circuitul de sinteză a amoniacului. Prin intrarea în funcțiune a acestui compresor, producția de amoniac a combinatului, care constituie materia primă pentru fabricarea îngrășămintelor azotoase, se mărește zilnic cu 50 t.

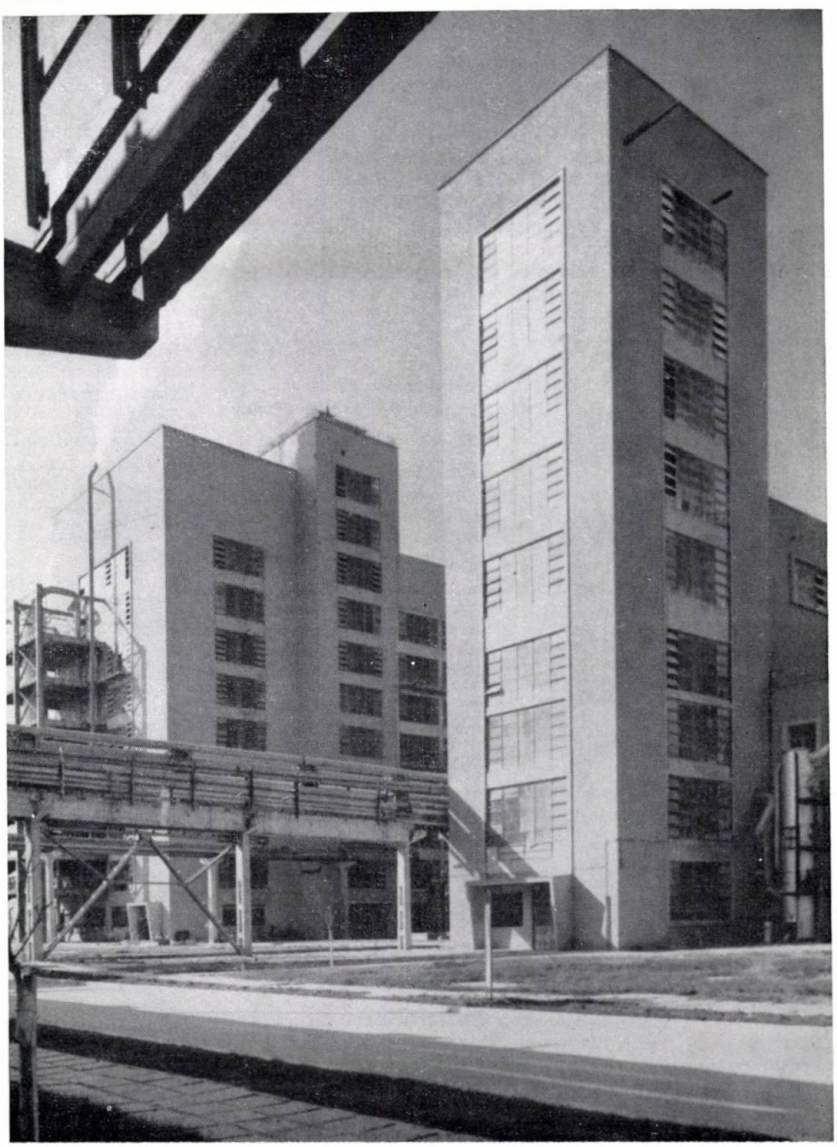
★

Un colectiv de ingineri și maiștri de la Uzina de fibre sintetice-Săvinești a reușit să îmbunătățească purificarea carbonatului de etilenă prin îndepărtarea produșilor secundari rezultați la sinteză. Tot la această uzină s-au efectuat serii de probe utilizîndu-se diferiți copolimeri în vederea îmbunătățirii calității fibrei melana și îmbunătățirii calității oleumului folosit la fabricarea lactamei.

În uzină au fost înlocuite rotoarele ceramice cu rotoare din faolit și se continuă acțiunea de înlocuire și a altor piese și armături ceramice.

Prin modificările la instalația de sinteză a acrilonitrilului, acidul cianhidric este recuperat și reintrodus în circulație, obținîndu-se însemnate economii. De asemenea, au fost realizate economii prin modificările făcute la coloanele de antrenare și distilare pentru evitarea fenomenului de polimerizare și a micșorării conținutului de acid cianhidric.

Sectorul de cercetări a studiat posibilitatea recuperării componentei active din șlamul de catalizator uzat. Ca urmare, s-a pus la punct un procedeu de recuperare a cuprului. Pe baza rezultatelor obținute s-a amenajat instalația de preparare a catalizatorului, existentă la secția melana, în vederea transpunerii în faza industrială a procedeului perfectat în laborator.



Uzinele de produse sodice — Govora.

documentare

PROCESE ŞI APARATE

Performanţa de separare a coloanelor de fracţionare. Se discută definiţiile talerului teoretic şi ale puterii de separare şi se elaborează concepţia asupra « talerului echivalent », denumită în prezent « performanţa de separare » a unei coloane de fracţionare.

Performanţa de separare este un factor adimensional, legat de efectul de separare, obţinut în condiţiile unui reflux parţial, în opoziţie cu puterea de separare, care este un factor adimensional, legat de separarea maximă, obţinută în condiţii de reflux total.

Se prezintă grafic influenţa variaţiei indicelui de reflux asupra performanţei de separare a coloanei de fracţionare. Diagrama permite explicarea unei serii de reguli empirice ale procesului de distilare.

Haring, H. G. şi Knol, H. W. **Rec. Trav. Chim., 83, nr. 7, iul. 1964, p. 645–656.**

Măsurarea continuă a urmelor de umiditate. Conţinutul în umezeală al fluxurilor de hidrocarburi (hexan la polimerizări Ziegler, propilenă la stocare etc.) este determinat continuu prin măsurarea modificărilor în capacitanţa electrică a unui condensator imersat în flux. Celula de detecţie constă dintr-un capacitor cilindric concentric, cu spaţiul inelar dintre foi umplut cu circa 1,5 g alumină activată, menţinut cu ajutorul unor discuri poroase. Fluxul care trebuie măsurat curge prin desicant, apa fiind absorbită sau desorbită pentru a se menţine echilibrul, în acelaşi timp modificînd capacitanţa condensatorului. Valorile măsurate sînt comparate cu cele furnizate de un capacitor stabil de referinţă. Calibrarea se face cu probe măsurate prin metoda Karl Fischer. Aparatul măsoară 0–65 p.p.m. apă în hexan la 30°C (sensibilitate-limită 0,1–0,3 p.p.m.), 0–500 p.p.m. apă în benzen la 35°C (sensibilitate-limită 2–3 p.p.m.) etc.

Se dau detaliile celului şi ale schemei de montaj.

Voelker, R. E. şi White, C. N. **Hydrocarbon Process. and Petrol Refiner, 43, nr. 7, iul. 1964, p. 139–142.**

Regulator hidrostatic de presiune. S-a construit un nou tip de regulator hidrostatic, indicat pentru menţinerea unei presiuni constante în aparatura chimică industrială de vid. Se indică: schema aparatului, caracteristicile funcţionale, date necesare pentru dimensionare, un exemplu de calcul.

Majewski, J. **Przem. Chem., 43, nr. 7, iul. 1964, p. 353–355.**

Despre zona de reacţie în sistemele eterogene. În lucrare se arată că în cazul agitării, în funcţie de raportul dintre viteza de interacţiune chimică şi viteza transferului de masă, reacţia poate să decurgă în straturile monomoleculare ale fazei de reacţie la limita de separare a fazelor (fluxurile se produc în interiorul fazei) sau în volumul întregii faze. În cazul al doilea sînt posibile două variante: *a)* cînd se atinge valoarea coeficientului de repartiţie şi procesul este limitat de cinetica chimică şi *b)* cînd nu se atinge valoarea coeficientului de repartiţie şi se creează o zonă de tranziţie.

S-a constatat că în cazul cînd reacţia are loc la limita de separare a fazelor ea se desfăşoară pe stratul de adsorbţie al reactantului, transportat dinspre partea fazei de reacţie.

Abramzon, A. A. **J. prikl. himii, 37, nr. 8, aug. 1964, p. 1 771–1 776.**

Separarea unor săruri anorganice în soluţie prin curgerea, sub presiune, prin membrane poroase de acetat de celuloză. Se prezintă observaţiile experimentale referitoare la separarea sărurilor anorganice în soluţie apoasă folosind membrane poroase de acetat de celuloză, problemă de interes industrial, mai ales pentru conversia apei de mare. Se discută aplicabilitatea generală a acestei tehnici, prezicerea posibilă a caracteristicilor de separare şi curgere prin membranele poroase de acetat de celuloză, precum şi criteriile unor sisteme de soluţii asemănătoare.

Sourirajan, S. **Ind. Eng. Chem., Fundamentals, 3, nr. 3, aug. 1964, p. 206–210.**

Separarea unor lichide organice prin difuzare selectivă prin membrane de polimeri. S-a studiat separarea, cu ajutorul unor membrane de polimeri comerciale, a unor amestecuri binare de lichide organice, uneori azotropi. S-a observat că benzenul dintr-un amestec cu metanol sau izopropanol difuzează selectiv prin membrana de polietilenă iar apa, dintr-un amestec cu izopropanol, difuzează selectiv prin celofan. Cercetările au fost efectuate asupra unui domeniu larg de compoziţii, realizîndu-se o bună separare a azeotropilor, la diferite temperaturi. De asemenea, s-a constatat că separarea amestecului acetat de etil-tetraclorură de carbon nu poate fi realizată cu o membrană de polietilenă şi nici separarea amestecului apă-metanol cu o membrană de celofan

Se trag concluzii referitoare la legătura dintre posibilitatea de gonflare a membranei de către unul sau ambii componenţi ai amestecului şi separarea selectivă a acestora. De asemenea, se menţionează importanţa mărimii moleculelor componentului de separare selectivă prin membrană etc.

Carter, J. W. şi Jagannadhaswamy. **Brit. Chem. Eng., 9, nr. 8, aug. 1964, p. 523–526.**

Influenţa energiei reacţiei chimice asupra transferului de masă în medii eterogene cu suprafaţă de separare liberă a fazelor. Procesele chimice care au loc în medii eterogene se pot împărţi în două grupe mari, şi anume: cele cu suprafaţa de separare solidă a fazelor şi cele în care această suprafaţă de separare este liberă. Dacă în cazul primei grupe hidrodinamica şi transferul de masă la limita de separare a fazelor a fost multilateral studiată, acest lucru nu se poate spune şi pentru cea de-a doua grupă de procese.

În scopul elucidării uneia dintre problemele puţin studiate, şi anume cea a transferului de masă în cazul suprafeţelor de separare libere, autorii au ales două reacţii chimice realizate în aceste condiţii: saponificarea cu hidroxid de sodiu a formiatului de izobornil şi sulfonarea toluenului şi a benzenului.

Tehnica procesului constă în evaporarea şi barbotarea reactanţilor în soluţia de hidroxid de sodiu, respectiv acid sulfuric monohidrat.

Studiul efectuat a demonstrat că în cazul analizat viteza de trecere la regimul de spumare este proporţională cu exotermicitatea reacţiei chimice.

Vîrodov, V. A. şi Afanasieva, E. V. **J. prikl. himii, 37, nr. 9, sept. 1964, p. 1 977–1 984.**

Principiile unui control automat al unui proces.

Johnson, E, F. **Chem. Eng. Progr., 60, nr. 8, aug. 1964, p. 57–61.**

Cercetări referitoare la posibilităţile de punere în funcţiune a unei instalaţii de reformare în atmosferă de azot.

Klotzsche, H., Giesel, R. şi Bohlmann, D. **Chem. Tech., 16, nr. 7, iulie 1964, p. 385–391.**

Viscozimetru rapid şi viscozimetru la temperatură înaltă pentru determinarea masei moleculare pe cantităţi foarte mici de probe.

Langhammer, G., Berger, R. şi Seide, H. **Plaste u. Kautschuk., 11, nr. 8, aug. 1964, p. 472–475.**

Reglarea automată a proceselor în pat fluidizat.

Walewski, M. şi Stemplewski, B. **Przem. Chem., 43, nr. 7, iul. 1964, p. 350–353.**

CHIMIE FIZICA

Cinetica polimerizării ionice. Partea a X-a. Polimerizarea la temperatură joasă a eterilor vinilici în hexan. Sistemul *n*-butil-vinil-eter-trifluorură de bor-hexan nu polimerizează la −78 sau 25°C în absența apei. Adăugarea apei la amestec (0,2−1 ml la 100 ml soluție hexanică de BF_3 $3{,}23.10^{-3}M$) provoacă polimerizarea după o perioadă de inducție de pînă la 40 min. Monohidratul fluorurii de bor, $BF_3.H_2O$, are o activitate catalitică (probabil eterogenă) mai ridicată decît $BF_3.2H_2O$. Sistemul de « polimerizare polifazică » $BF_3.Et_2O$-izobutilvinileterhexan la −70,5°C, precum și sistemul omogen stereospecific $BF_3.Et_2O$-izobutilvinileterto luen/hexan, prezintă cinetici asemănătoare.

Elley, D. D. și Johnson, A. F. **J. Chem. Soc., iun. 1964, p. 2 238–2 244.**

Precipitarea termică la presiuni reduse de gaz. Particulele de aerosoli generate în mediu atmosferic la temperaturi ridicate interacționează cu moleculele de aer, forța rezultantă tinzînd să le deplaseze înspre zona temperaturilor mai joase.

Autorii au folosit un dispozitiv de precipitare termică pentru colectarea particulelor fine de aerosoli la presiuni de 1−0,0025 atm. Dimensiunile particulelor erau de 2−30 Å.

La presiunea cea mai joasă, particulele se depun pe o zonă transversală de sub 3 cm, la un gradient termic de 2 240°C/cm, cu viteze medii de sedimentare de 20 m/s. La presiune atmosferică, distanța de sedimentare similară, la același gradient termic permite realizarea unei viteze medii de numai 0,7 m/s.

Orr, C. și Wilson, T. W. **J. Colloidn. Sci., 19, nr. 6, aug. 1964, p. 571–577.**

Relația dintre indicațiile nefelometrului și valorile absolute ale concentrației unei emulsii ultradisperse cu un grad mare de omogenitate a particulelor fazei disperse. La examinarea cineticii procesului de formare a emulsiei sub acțiunea oscilațiilor ultrasonice asupra sistemului ulei-apă (dibutilftalat-apă), principala caracteristică a procesului a constituit-o variația concentrației emulsiei respective în unitatea de timp.

Se descrie metoda de construire a curbei-etalon, care leagă valorile relative (nefelometrice) și valorile absolute ale concentrației emulsiei ultradisperse de gradul ridicat de omogenitate al particulelor fazei disperse. La baza metodei stă determinarea volumetric-gravimetrică a componentelor inițiale ale emulsiei, obținute într-un cîmp ultrasonic cu frecvența de 22 kHz.

Curba-etalon, construită cu ajutorul datelor nefelometrice, obținute la utilizarea filtrelor de lumină cu un maximum de transparență la 440, 560 și 640 mμ, poate fi utilizată pentru determinarea oricăror valori ale concentrației emulsiei de tip ulei-apă cu o compoziție dispersă similară.

Neduji, S. A. **Kolloidn. J., 26, nr. 7, iul. 1964, p. 524–526.**

Energia de legătură metal-metal în rețelele oxizilor inferiori ai elementelor din grupele secundare ale sistemului periodic al elementelor. S-au efectuat cercetări în vederea determinării energiei de legătură metal-metal în rețelele oxizilor inferiori ai unui șir de metale din grupele secundare ale sistemului periodic al elementelor (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, La, Hf, Ta, W).

S-a stabilit că în rețelele studiate energiile de legătură dintre atomii metalici aduc o contribuție importantă în energia rețelei cristaline. Energiile de legătură dintre atomii metalici în rețelele oxizilor inferiori sînt apropiate de cele dintre atomii elementelor din grupele secundare ale sistemului periodic în rețelele metalice corespunzătoare.

Aria, S. M. și Hernburg, M. M. **J. neorg. himii, 9, nr. 7, iul. 1964, p. 1 525–1 528.**

Adsorbția moleculară a fenolilor pe compuși macromoleculari cu diferite grade de polimerizare și reticulare. Pentru recuperarea, respectiv înlăturarea fenolilor din ape reziduale s-au încercat o serie de rășini. Ca o contribuție la cunoașterea fenomenului de defenolare a unor soluții apoase, autorii au ales și sintetizat o serie de compuși macromoleculari polari, cu grupe $R-CO-O-R$ și $R-CO-NH-R$, și anume: poliacetat de vinil de diferite mase moleculare, polimetacrilat de metil de diferite mase moleculare și grade de reticulare, poliamidă, poliuretan, poliester pe bază de anhidridă maleică, poliester pe bază de anhidridă ftalică, la care au studiat sorbția față de fenoli mono- și polivalenți, precum și față de fenoli alchilați. Ei au dedus că legarea fenolilor de polimerii polari s-ar datora unor legături de hidrogen între grupele hidroxil fenolice și grupele polare de ester, respectiv de amidă. Cantitatea de fenol sorbită de unitatea de macromoleculă care dispune de o grupă de atomi capabilă să formeze o legătură de hidrogen este practic aceeași la toți polimerii cu grupe $R-COOR$; ea este mai mică la macromoleculele cu grupe $R-CONH$. Fenolii bi- și trivalenți sînt sorbiți cu mult mai puțin decît fenolul propriu-zis (1/2, respectiv 1/3 ori mai puțin), pe cînd fenolii alchilați sînt sorbiți mai bine decît fenolul. S-a cercetat de asemenea dacă adsorbția moleculară a fenolilor pe compușii macromoleculari depinde de gradul de polimerizare, precum și de gradul de reticulare a acestora.

Wolf, F. și Diederichs, G. **Plaste u. Kautschuk, 11, nr. 8, aug. 1964, p. 462–466.**

Determinarea vitezelor de reacție tehnice din măsurători neizoterme. Se prezintă dezvoltarea unui model matematic pentru desfășurarea în tehnică a unor reacții reversibile, luînd ca exemplu în acest sens conversia oxidului de carbon cu vapori de apă și sinteza amoniacului, reacții care se desfășoară fără reacții secundare și la care căldura de reacție poate fi calculată exact.

Modelul cinetic fundamental poate fi redat printr-o expresie generală pentru viteza de reacție într-o unitate de volum a reactorului. Această expresie ține seamă de cinetica chimică și de influența transportului de material în particula de catalizator. Constantele numerice din formulă sînt determinate din profilurile de temperatură și de concentrație ale unor reactoare-pilot adiabatice. Prin diferențierea profilurilor rezultă un domeniu de valori pentru vitezele de reacție. Parametrii modelului cinetic sînt potriviți astfel încît devierea medie față de domeniul total de valori să fie minimă.

Auer, W., Bakemeier, H., Detzer, H. și Krabetz, R. **Chemie – Ing. – Tech., 36, nr. 7, iul. 1964, p. 774–785.**

O metodă pentru aprecierea constantelor moleculare ale moleculelor biatomice, folosind curbele reduse de potențial.

Jenč, F. **Coll. Czechoslov. chem Commun., 29, nr. 7, iul. 1964, p. 1 507–1 520.**

Cinetica și mecanismul oxidării etilenei în prezența soluțiilor apoase ale sărurilor de paladiu și cupru.

Metveeva, K. I., Buhtoiarov, I. F., Șulț, N. N. și Emelianova, O. A. **Kin. i kataliz, 5, nr. 4, iul.–aug. 1964, p. 649–658.**

La cinetica reacțiilor chimice omogene.

Ullrich, H. și Dietze, M. **Chemie–Ing.–Tech., 36, nr. 7, iul. 1964, p. 717–729.**

Susceptibilitatea diamagnetică a compușilor organometalici și organometaloidici. Partea a II-a. Serii omologe ale siliciului, germaniului și staniului.

Abel, E. W., Bush, R. P., Jenkins, C. R. și Zobel, T. **Trans. Faraday Soc., 60, nr. 499, iul. 1964, p. 1 214–1 219.**

O metodă pentru studiul rotației interne a moleculelor.

Maslov, P. G. **Acta chim. Acad. Sci. Hung., 40, nr. 2, 1964, p. 197–215.**

CATALIZĂ

Obținerea esterilor cu ajutorul alumosilicaților. Catalizatorii pe bază de alumosilicați se folosesc pentru o serie de reacții organice atît în fază lichidă cît și în cea gazoasă.

Una dintre aplicațiile clasice ale acestor catalizatori sînt reacțiile de alchilare în fază gazoasă și la presiune normală.

În această lucrare autorii studiază sistematic sinteza esterilor în prezența alumosilicaților, urmărind mai ales influența structurii alcoolilor și acizilor asupra mersului sintezei. Astfel, la esterificarea acidului acetic cu alcoolii butilici s-a studiat influența structurii radicalului alcoolului asupra randamentului în acetații de butil. Dacă *n*-butil- și izobutil-acetații se obțin cu randamente de 50–60%, randamentul în *sec*-butil- și *terț*-butil-acetați se ridică abia la 7–8%. Această diferență se explică, probabil, prin diferența vitezei de deshidratare a acestor alcooli.

Influența masei moleculare și a structurii acidului organic asupra reacției de esterificare în prezența catalizatorului amintit a fost studiată la esterificarea alcoolului *n*-amilic cu acizii acetic, propionic, butiric, valerianic și izovalerianic. Pentru primii trei acizi, randamentele sînt aproximativ egale (60—62%), pentru acidul valerianic randamentul scade la 45%, iar pentru acidul izovalerianic la 32%. Dacă scăderea randamentului în ester la acidul valerianic se datorește gradului înaintat de descompunere a acestuia în condițiile esterificării (aprox. 10%), randamentul scăzut al esterului acidului izovalerianic se explică prin împiedicările sterice cauzate de structura sa.

Turova-Poliac, M. B. și Denisova, E. P. **J. obs. himii, 34, nr. 8, aug. 1964, p. 2 654—2 658.**

Activitatea catalitică a unor polimeri organici. S-au obținut o serie de date interesante asupra activității catalitice a unor polimeri sintetici, ca polimetilvinilcetona și poliparadietinilbenzenul, în reacția de transformare *orto-para* și cea inversă a hidrogenului. Astfel, s-a stabilit că acești polimeri catalizează transformarea *para-orto* a hidrogenului la temperaturi înalte, iar cea *orto-para* la temperatura azotului lichid. Aceste reacții sînt de ordinul I. Reacția de schimb izotopic hidrogen-deuteriu nu este catalizată de acești polimeri.

După toate probabilitățile, reacțiile catalizate de acești polimeri au loc în urma influenței centrilor paramagnetici de pe suprafața lor asupra reactanților adsorbiți.

Davîdova, N. R., Kiperman, S. L., Slinkin, A. A. și Dulov, A. A. **Izv. Akad. Nauk SSSR., seria chimie, nr. 9, sept. 1964, p. 1 591—1 598.**

Dehidrogenarea catalitică a 2,2-dimetilbutanului. În ultimul timp se acordă o atenție din ce în ce mai mare unor polimeri obținuți din olefine cu structură ramificată. Printre acestea merită o atenție specială 3,3-dimetilbutena-1, care prin polimerizare se transformă într-un polimer cu temperatură de topire înaltă (370°C) și cristalinitate avansată.

În lucrare autorii studiază reacția catalitică de obținere a monomerului amintit prin dehidrogenarea 2,2-dimetilbutanului pe un amestec de oxid de aluminiu, oxid de crom și oxid de potasiu (90,7: 5,6: 3,7% mol).

Calculul termodinamic efectuat pe baza energiei libere de formare a arătat că în reacția de dehidrogenare a neohexanului, presiuni scăzute favorizează obținerea unor randamente mărite în neohexenă (3,3-dimetilbutenă-1).

Confirmarea experimentală a fost obținută prin efectuarea reacției amintite în prezență de heliu folosit ca diluant pentru neohexan. Cu toate că randamentele obținute în prezența heliului sînt în medie cu 20% mai mari decît cele obținute fără acest diluant, ele rămîn totuși mai mici față de calcul. Autorii explică aceasta prin faptul că în prezența heliului intervin o serie de alți factori care scad activitatea catalizatorului.

Timofeeva, E. A., Șuikin, N. I. și Petriaeva, G. S. **Kin. i kataliz. 5, nr. 4, iul.-aug. 1964, p. 674—684.**

Oxidarea, catalizată prin baze, a mercaptanilor în prezența unor complecși anorganici ai metalelor de tranziție. Autorii au studiat oxidarea *n*-butilmercaptanului în soluție de hidroxid de sodiu la 23,5 ± 0,2°C, sub presiune constantă de oxigen (1 atm), în prezența diferitor complecși anorganici ai metalelor de tranziție. Dintre catalizatorii de cobalt (II) utilizați (pirofosfatul, fosfomolibdatul și fosfowolframatul), cel mai activ s-a dovedit pirofosfatul de cobalt (II). Folosindu-se un raport de greutate RSH: catalizator de 180, s-a realizat cu pirofosfat de cobalt un randament în *n*-butil-sulfură de 98%, în 120 min, pe cînd în absență de catalizator s-a realizat, în același timp, un randament de numai 18%. Efectul catalitic observat este atribuit capacității ligandului pirofosfat de a forma cu cationul de cobalt (II) un ciclu de șase membri stabili. Activitatea pirofosfatului de cobalt descrește cu temperatura de calcinare, ceea ce se atribuie parțial unui factor steric, maximul de activitate catalitică fiind obținut la temperaturi de calcinare de 250—500°F.

Au mai fost încercați și alți pirofosfați de metale de tranziție [cupru (I), nichel (II) și fier (II)]; randamentele obținute în *n*-butil-sulfură sînt însă apreciabil mai mici.

De asemenea a fost determinată dependența vitezei de oxidare a *n*-butil-mercaptanului de raportul în greutate mercaptan: pirofosfat de cobalt (II).

În final se arată aplicabilitatea procesului în cazul industriei petrolului.

Wallace, T. J., Schriesheim, A., Hurwitz, H. și Glaser, M. B. **Ind. Eng. Chem., Process Design and Development, 3, nr. 3, iul. 1964, p. 237—241.**

CHIMIE ANORGANICĂ

Studiul reacției dintre fluorura de sodiu și fluorura de aluminiu în faza solidă. Importanța criolitei, atît a celei naturale cît și a celei sintetice, crește mereu, datorită utilizării intense în industria metalurgică și ceramică. S-a studiat procedeul de obținere a criolitei prin reacția directă dintre fluorura de sodiu și fluorura de potasiu în stare solidă în intervalul de temperatură 400—700°C. Reacția începe cu viteze mici la 450°C; viteza de reacție crește considerabil de la 560°C. Produsul principal al reacției este criolita, Na_3AlF_6; la grade ridicate de conversie se formează, de asemenea, în cantități mici, criolita, $Na_5Al_3F_{14}$. Reacția de formare a criolitei este favorizată de micșorarea dimensiunilor particulelor de reactanți și de comprimarea pulberilor.

Gozzo, F., Garbuglio, C. și Cevidalli, G. **Chim. e Ind., 46, nr. 7, iul. 1964, p. 746—751.**

Complecșii metalici. Combinațiile ternare și pseudoternare sînt formate fie dintr-o componentă cationică și două anionice, fie dintr-o componentă anionică și două cationice. Razele ionice și forța de legătură dintre aceste componente determină structura complexului.

Se discută structura unor policompuși a căror rețea conține grupe structurale în interiorul cărora influența reciprocă dintre atomi este mai pronunțată decît între grupele structurale și celelalte părți componente ale compusului respectiv. Din această categorie fac parte diferite tipuri de cristale mixte, săruri duble ș.a. În continuare se discută complecșii metalici formați dintr-un cation și doi anioni [de exemplu $(JAg_3)(NO_3)_2$], modul de obținere a acestora și structura lor cristalină.

Bergerhoff, C. **Angew. Chem., 76, nr. 16, aug. 1964, p. 697—704.**

Influența temperaturii de calcinare asupra capacității de rehidratare a silicagelului cu porii mari. Probe de silicagel industrial s-au calcinat în laborator, la temperaturi de 300, 400, 550 și 700°C, după care s-au rehidratat timp de 1, 4, 24, 96 și 192 de ore. Gradul de rehidratare s-a determinat după cantitatea de apă cedată de silicagel pînă la temperatura de 250°C. S-a stabilit că cea mai mare capacitate de absorbție o prezintă probele calcinate la 400°C. Creșterea temperaturii de calcinare peste 550°C atrage după sine prelungirea perioadei de timp necesare pentru regenerarea grupărilor hidroxil.

Berak, J. M. și Celler, W. **Prezm. Chem., 43, nr. 7, iul. 1964, p. 374—376.**

Structura și unele proprietăți ale halogenurilor de aluminiu.

Semenenko, K. N. și Naumova, T. N. **J. neorg. himii 9, nr. 6, iun. 1964, p. 1 316—1 322.**

SUBSTANȚE DE ÎNALTĂ PURITATE

Obținerea $GaAs_xP_{1-x}$ prin reacție în fază de vapori. În vederea obținerii de materiale semiconductoare s-au cercetat reacțiile în fază gazoasă în sistemul Ga și GaAs cu $AsCl_3$ și PCl_3. S-a utilizat tehnica depunerii de straturi epitaxiale într-un sistem deschis. Folosind ca materiale inițiale $AsCl_3$, PCl_3, H_2 și Ga și variind raportul molar dintre $AsCl_3$ și PCl_3 s-au obținut o serie de aliaje corespunzătoare formulei $GaAs_xP_{1-x}$, pe suport de GaAs. S-au stabilit condițiile de lucru care asigură o bună creștere epitaxială a aliajelor și se indică unele caracteristici fizice ale depunerilor în funcție de temperatura suportului.

Finch, W. F. și Mehal, E. W. **J. Electrochem. Soc., 111, nr. 7, iul. 1964, p. 814—817.**

Fosfor de înaltă puritate prin topire zonală. S-a elaborat un procedeu de purificare, prin topire zonală, care permite obținerea unor cantități mai mari (cîteva kg) de fosfor de înaltă puritate. Aparatura

constă dintr-un tub de material neferomagnetic, prevăzut cu şi cu diametrul interior de 40—60 mm, în care se găseşte un corp de fier sau de material feromagnetic prevăzut cu găuri prin care poate străbate topitura. Acest corp este menţinut în suspensie de un cîmp magnetic produs de un sistem electromagnetic activat de un curent alternativ. Miezul de fier este încălzit concomitent prin pierderi de curenţi turbionari şi de histerezis. Prin alegerea acdecvată a tensiunii de curent, în cele două părţi ale miezului de fier se produce o zonă de topire de o anumită lăţime. Datorită mişcării verticale a tubului, miezul ce fier, şi deci zona de topire, străbate materialul ce trebuie purificat. O separare optimă a fost realizată la o viteză de migrare zonală de 3—5 mm/h.

Procedeul poate fi extins şi la alte substanţe, mai ales organice, care nu conduc căldura şi curentul electric. De asemenea se proiectează construcţia unei aparaturi, cu un sistem inelar, de 300 mm diametru, în care mai multe sisteme magnetice, alternate cu sisteme de răcire, permit realizarea concomitentă a mai multor zone de topire. Cu o asemenea aparatură s-ar putea obţine 10—20 kg substanţă de înaltă puritate.

Cremer, I. şi Kribbe, H. **Chem.—Ing.—Tech., 36, nr. 9, sept. 1964, p. 957—959.**

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Caustificarea prin electrodializă. Autorul prezintă un procedeu de valorificare a soluţiilor reziduale de alcalii din industrie prin caustificare cu ajutorul electrodializei. Se discută caustificarea parţială a soluţiilor de la purificarea gazelor de sinteză (cu conţinut de K_2CO_3), caustificarea soluţiilor de carbonat şi de bicarbonat de sodiu, a soluţiilor de sulfuri şi de bisulfuri alcaline, a soluţiilor de cloruri alcaline, precum şi procedeul de scindare a sării şi se descriu aparatura şi condiţiile de lucru folosite.

Experienţele au arătat că procedeul de caustificare a soluţiilor alcaline prin electrodializă se poate realiza cu un randament de curent de 90% şi cu un coeficient de eficacitate energetică de peste 0,4. Costul procedeului este determinat aproape exclusiv de preţul energiei electrice. Procedeul are o aplicabilitate universală, nu generează produse secundare şi nu necesită mult loc pentru amplasarea aparaturii.

Fischer, F. **Chem. Ztg./Chem. Apparatur, 88, nr. 5, aug. 1964, p. 591—595.**

Pierderile prin evaporare în industria chimică. În industria chimică, pierderile prin evaporare sînt foarte dăunătoare, nu numai prin costul lor, ci şi prin pericolele pe care le prezintă, atît pentru personalul uzinelor cît şi pentru sănătatea publică.

Principalele surse de pierderi prin evaporare în industria chimică sînt: pierderile care au loc în timpul stocării şi pierderile în timpul transportului şi distribuţiei. Se arată posibilităţile existente de combatere a evaporărilor unei serii de materiale (substanţe chimice diverse, produse criogene, apa).

Devys, J. G. **Genie Chimique Chim. et Ind., 92, nr. 1, iul. 1964, p. 9—14.**

Reducerea tendinţei de sinterizare a azotatului de amoniu cu piatra de var în timpul depozitărilor de lungă durată. Se descriu măsurile luate în vederea reducerii tendinţei de sinterizare a azotatului de amoniu cu piatra de var. Printre măsurile luate au fost: adaptarea constructivă a tamburului centrifugei granulatoare, scuturarea automată a sitelor fine în clasificator, micşorarea scăpărilor de amoniac, ridicarea temperaturii de îngheţare prin adăugarea de ioni sulfat, stropirea granulelor cu săpunuri naftenice şi perfecţionări în tehnica depozitării. Eficacitatea măsurilor a fost verificată în condiţii de exploatare industrială.

Kraft, J. **Chem. prumysl, 14/39, nr. 8, aug. 1964, p. 399—402.**

Separarea seleniului, telurului şi a sulfului din produse de distilare. În urma distilării în vid a nămolurilor anodice din uzinele de cupru electrolitic în vederea obţinerii seleniului şi telurului, în distilate trec seleniul, telurul şi sulful. În afară de acestea, produsele distilării mai conţin seleniuri, telururi şi sulfuri de cupru, aur şi argint, antrenate mecanic cu produsele de distilare.

S-a cercetat separarea seleniului, telurului şi a sulfului din produsele distilării, cu ajutorul amalgamului de sodiu. S-a stabilit că seleniul, telurul şi, parţial, sulful trec în soluţie sub formă de Na_2Se, Na_2Te şi Na_2S. Separarea între ei a acestor compuşi se bazează pe diferenţa dintre vitezele de oxidare cu oxigenul din aer a telururilor, seleniurilor şi sulfurilor.

Usenova, Z. M., Mamonova, G. F. şi Erdenbaieva, M. I. **J. neorg. himii, 9, nr. 7, iul. 1964, p. 1 547—1 551.**

Asupra fabricării unor săruri furajere cu fosfor. După ce se arată condiţiile pe care trebuie să le îndeplinească combinaţiile anorganice cu fosfor folosite în scopuri furajere şi se prezintă pe scurt metodele de obţinere a acestor compuşi în alte ţări, se descriu cele două metode de obţinere dezvoltate de autori.

O metodă constă în tratarea fosfatului natural cu acid azotic, îndepărtarea (în două trepte) a fluorului din soluţie, neutralizarea acesteia şi filtrarea şi uscarea fosfatului dicalcic precipitat. Prin această metodă se obţine un amestec de fosfat dicalcic şi carbonat de calciu precipitat, care conţine 28—31% P_2O_5 şi 0,10—0,15% F. După cea de-a doua metodă, se tratează superfosfatul cu apă conţinînd clorură de potasiu, pentru îndepărtarea fluorului, sau cu o suspensie de var pentru neutralizarea acidului fosforic liber. Urmează apoi operaţiile de neutralizare, filtrare şi uscare, cînd rezultă un fosfat dicalcic cu 44—47% P_2O_5, care mai conţine o cantitate foarte mică de fluor (0,17—0,20%, în cazul leşierii superfosfatului cu soluţie de clorură de potasiu, şi 0,09—0,15% cînd s-a efectuat o neutralizare prealabilă).

Balla, B., Gyimes, O. şi Tanesa, A. **Acta chim. Acad. Sci Hung., 40, nr. 2, 1964, p. 245—257.**

Minerale din apa de mare. Recuperarea mineralelor din apa de mare a dobîndit recent o nouă importanţă ca mijloc posibil de reducere a cheltuielilor la conversia apei marine. În articol se prezintă un amplu studiu al mineralelor din apa mărilor şi al metodelor de recuperare a acestora, atît al metodelor propuse, cît şi al celor încercate, cu evaluarea calităţilor acestora. Procesele specifice sînt clasificate în procese care urmăresc recuperarea halogenilor, a unor metale majore (sodiu, magneziu, calciu şi potasiu), a elementelor minore şi în urme (bor, metale preţioase). De asemenea se indică procesele aplicate pentru obţinerea unor săruri mixte sau produse multiple.

Tallmadge, J. A., Butt, J. B. şi Solomon, H. J. **Ind. Eng. Chem., 56, nr. 7, iul. 1964, p. 44—65.**

Obţinerea cetonelor tehnic pure din produsele de distilare uscată a cărbunilor bruni. Se descrie un procedeu de obţinere a unor cetone tehnic pure (puritate 96—99,5%) din produsele secundare din instalaţiile de defenolare. El este legat de obţinerea bazelor piridice din aceleaşi materii prime. Etapele procesului tehnologic sînt: *1)* distilarea materiilor prime; *2)* extracţia bazelor piridice cu acid sulfuric; *3)* extracţia cetonelor cu leşie de bisulfit de amoniu; *4)* extracţia cu benzină de spălare a impurităţilor dizolvate fizic în leşia de bisulfit de amoniu ce conţine cetonele; *5)* regenerarea cu oleum a benzinei de spălare, care se recirculă; *6)* descompunerea cu vapori de apă a leşiei bisulfitice într-un amestec de cetone şi leşia de bisulfit de amoniu, care se recirculă; *7)* îndepărtarea bioxidului de sulf dizolvat şi a nitrililor din amestecul de cetone; *8)* uscarea şi distilarea fracţionată a uleiului cetonic pur. Produsele obţinute sînt: acetona şi metilcetona, apoi metilpropilcetona, ciclopentanona, α- şi β-metilciclopentanona.

Procedeul este continuu. El a fost experimentat la scară-pilot.

Ströbach, R. şi Grossmann, P. **Chem. Tech., 16, nr. 8, aug. 1964, p. 468—473.**

Dezvoltarea producţiilor de acetilenă şi de acetilenă-etilenă pe bază de petrochimie.

Németh, A. **Magyar Kém. Lapja, 19, nr. 7, iul. 1964, p. 349—353.**

ELECTROCHIMIE

Degajarea oxigenului anodic în celulele de clorat. La obţinerea cloratului prin electroliza clorurilor alcaline au loc simultan două procese anodice: descărcarea ionului clor:

$$2\ Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2\ e \qquad (1)$$

și descărcarea ionului hipoclorit cu degajare de oxigen:

$$6ClO^- + 3H_2O \rightarrow 6H^+ + 2ClO_3 + 4Cl^- + 1^1/_2\, O_2 + 6\, e \quad (2)$$

Se discută mecanismul propus pentru reacția (2) și se fac unele considerații teoretice privind scăderea randamentului de curent în celule de clorat.

S-a constatat că această scădere, măsurată prin volumul oxigenului degajat la anod, crește întîi liniar, apoi exponențial, cu creșterea concentrației de hipoclorit în electrolit. Se prezintă relația exponențială teoretică și ecuația corespunzătoare curbelor experimentale pentru întregul domeniu studiat.

De Valera, V. **Trans. Faraday Soc., 60, nr. 8, aug. 1964, p. 1 450—1 456.**

Controlul automat continuu al temperaturii, tensiunii și intensității curentului în băile de electroliză a magneziului. În lucrare se studiază efectul controlului automat al regimului tehnologic în procesul de obținere a magneziului electrolitic pe cale industrială.

Cercetările au arătat că controlul automat continuu al temperaturii, tensiunii și intensității curentului în celulele de electroliză permite ameliorarea deservirii acestora, stabilizarea temperaturii și a tensiunii și obținerea unor indici tehnologici superiori.

Rezultatele obținute în comparație cu celule de electroliză-martor indică o creștere a randamentului de curent cu 3—3,7%, o micșorare a voltajului cu 0,1—0,16 V, o reducere a consumului de energie electrică cu 1,23 kWh/kg față de consumul înregistrat la electrolizoarele cu introducerea anozilor pe la partea superioară.

Zuev, N. M., Irtegov, N. N., Șarunova, G. M. și Kirilenko, I. S. **Țvet. met., 37, nr. 8, aug. 1964, p. 61—63.**

Probleme ale elementului galvanic cu anod de aluminiu.
Kerti, J. **Magyar Kém. Folyoirat, 70, nr. 7, iul. 1964, p. 305—310.**

METALE NEFEROASE ȘI RARE

Proprietățile electrice ale unor compuși și aliaje selecționate ale elementelor pămînturilor rare. Autorii au studiat proprietățile electrice ale unor compuși intermetalici ai elementelor pămînturilor rare cu arsen, antimoniu, seleniu și telur, în scopul elaborării unor aparate electronice, bazate pe aceste materiale.

Întrucît proprietățile electrice cele mai interesante s-au observat în seria seleniurilor și telururilor, studiul a urmărit în special compușii intermetalici ai Nd, Gd, Sm, Cu, Er și Yb cu seleniu și telur.

Dintre caracteristicile studiate se menționează concentrația și mobilitatea suportului, conductibilitatea electrică și termică și forța termoelectrică în funcție de temperatură și compoziție. Materialele studiate pot fi utilizate în construcția aparatelor electronice, a generatoarelor termoelectrice, a termistoarelor etc.

Reid, F. J., Matsore, L. K., Miller, J. F. și Himes, R. C. **J. Electrochem. Soc., 111, nr. 8, aug. 1964, p. 943—950.**

Relativ la purificarea înaintată a electroliților de zinc.
Salin, A. A. **Țvet. met. 37, nr. 7, iul. 1964, p. 46—51.**

Extragerea seleniului și telurului din soluții sărace prin cementare cu cupru.
Kalanova, L. M. și Tepliakov, B. V. **Țvet. met., 37, nr. 7, iul. 1964, p. 65.**

RADIOCHIMIE

β-radioliza benzenului lichid. În lucrare se descrie studiul iradierii benzenului lichid anhidru dezaerat, cu doze mici de particule β, provenite dintr-o sursă externă de $^{90}Sr—^{90}Y$. S-a studiat rolul adaosului de clorură ferică ca agent de captare.

Produsele negazoase de radioliză au fost analizate spectrofotometric și cromatografic, determinîndu-se randamentele respective.

În prezența clorurii ferice s-au obținut radicali liberi, al căror randament depinde de doza de iradiere și concentrația clorurii ferice.

Experiențele au arătat că în prima fază a radiolizei se formează radicali fenilici și atomi de hidrogen, precum și molecule de benzen electronic excitate, cu două durate de viață diferite. Radicalii C_6H_5 și atomii de hidrogen sînt foarte reactivi față de benzen; clorura ferică captează numai radicalii secundari, mai puțin activi.

Cherniak, E. A., Colinson, E. și Dainton, F. S. **Trans. Faraday Soc., 60, nr. 8, aug. 1964, p. 1 408—1 423.**

Hidroxilarea fenolilor cu ajutorul radiațiilor chimice. S-a stabilit că acidul galic cît și alți acizi fenolcarboxilici se pot hidroxila cu randamente bune sub influența radiațiilor γ de la ^{60}Co, la temperatură obișnuită, în mediu apos. Hidroxilarea aceasta are un pronunțat caracter selectiv oxigenul în poziția orto față de grupele hidroxil avînd o acțiune promotoare asupra acestei reacții.

În modul acesta autorii au preparat acidul tetrahidroxibenzoic, cu un randament de 52,8%, prin iradierea unei soluții apoase de acid galic, cu un conținut de 1% oxigen (sursa radioactivă ^{60}CoH, $4{,}06.10^5$ rad/h). Timpul de expunere s-a ridicat în cazul acesta la 300 de ore.

Reacția de hidroxilare cu ajutorul radiațiilor chimice se efectuează mult mai ușor în cazul nitrofenolilor. Astfel, din *p*-nitrofenol se obține pe această cale 4-nitropirocatechină, iar din 5- sau 4-nitropirogalol, tetrahidroxinitrobenzenul, necunoscut pînă acum.

Merger, F. și Greslin, D. **Angew. Chem., 76, nr. 17, sept. 1964, p. 752.**

Cercetări asupra influenței pe care o prezintă caracteristicile pulberii de bioxid de uraniu asupra capacității ei de sinterizare. În vederea punerii la punct a tehnologiei de obținere a pieselor din bioxid de uraniu sinterizat pentru elementele combustibile ale reactoarelor nucleare, s-a cercetat legătura dintre caracteristicile pulberii de bioxid de uraniu și capacitatea ei de sinterizare. Se expun metodele de cercetare a caracteristicilor pulberii, tehnica de presare și de sinterizare. Se dau caracteristicile pulberilor obținute din trei tipuri de soluții: azotat de uranil, uranat de amoniu și oxalat de uraniu. Se exprimă prin curbe influența pe care greutatea specifică volumetrică și suprafața specifică a pulberii o exercită asupra procesului de sinterizare. S-au stabilit condițiile optime de sinterizare a pulberii de UO_2.

Ermischer, W., Scheibe, H. și Winter, K. **Kernenergie, 7, nr. 6—7, iun.-iul. 1964, p. 412—419.**

Obținerea unor surse de radioactivitate. Începînd din anul 1959 în R.D.G. se produc izotopi radioactivi cu viață scurtă (^{32}P, ^{35}S) și produse de fisiune cu o perioadă de înjumătățire de durată mijlocie, prin iradiere într-un reactor nuclear tip apă-apă cu uraniu, de 2MW. De asemenea, prin activare cu neutroni se obțin o serie de izotopi ai elementelor cu mase atomice mijlocii, dintre care cei mai importanți sînt: ^{58}Co, ^{54}Mn și ^{59}Fe. Se arată domeniile de utilizare a diferiților izotopi în industrie, agricultură, cercetări științifice. Se dau date asupra sortimentului de izotopi și a numărului de livrări pentru export.

Münze, R., Bubner, M. și Knoll, P. **Kernenergie, 7, nr. 6—7, iun.—iul. 1964, p. 493—495.**

Rolul radiochimiei în cercetarea constantelor vitezelor absolute ale reacțiilor chimice.
Zagorski, Z. P. **Wiadomosci chem., 18, nr. 7, iul. 1964, p. 391—412.**

CHIMIE ORGANICĂ

Sinteza *ar*-clormetilstirenului prin clorurarea directă a *ar*-metilstirenului. Clormetilstirenul dobîndește o importanță din ce în ce mai mare datorită faptului că prin homopolimerizări sau prin copolimerizări cu alți monomeri vinilici poate da o largă varietate de noi și folositoare materiale. În articol se descrie o sinteză directă, într-o singură etapă, a *ar*-clormetilstirenului prin reacția cu clorul a *ar*-metilstirenului comercial, în fază gazoasă. Clorurînd direct un amestec de *m*- și *p*-metilstireni, la 550—570°C, timp de 0,5—0,8 s, raportul molar metilstiren: clor fiind de 4: 1 și concentrația diluantului inert fiind de 80—95% moli, se obțin randamente în *m*- și *p*-clormetilstireni de 85—90%.

Se discută mecanismul reacției.

Hoffenberg, D. S. **Ind. Eng. chem., Product Research and Development, 3, nr. 2, iun. 1964, p. 113—116.**

Prepararea nitrililor din α-cloreteri şi cianură de sodiu în medii aprotice dipolare. α-cloreterii reacţionează energic cu cianura de sodiu în dimetilformamidă sau dimetilsulfoxid la 20°C.

Din reacţia α-clormetil-metileterului se obţine metoxiacetonitril (randament 62% p.f. = 111°C/624 mm), bisclormetileterul dă bis-cianometil-eter (randament 90%, p.t. = 38—39°C, după distilare la 0,01 mm). Spectrele în IR sînt tipice pentru nitrilii α-oxigenaţi. Deşi cianura de sodiu este puţin solubilă în dimetilformamidă la 20°C, reacţia este rapidă datorită reactivităţii ridicate a ionului cian în medii aprotice înalt dielectrice.

Argabright, P. A. şi Hall, D. W. **Chem. Ind. 30, nr. 25, iul. 1964, p. 1 365.**

Dimerizarea ciclooctatetraenei. I. Structura dimerului cu trei legături duble. Analizînd multilateral structura dimerilor ciclooctatetraenei, autorul ajunge la concluzia că dimerul căruia i s-au atribuit pînă acum trei legături duble conţine în realitate numai două legături de acest fel.

Prin dimerizarea termică a ciclooctatetraenei se obţin o serie de produşi izomeri, din care s-au putut izola patru. Primii doi se obţin la o temperatură sub 100°C, iar peste această temperatură se obţin alţi doi dimeri, dintre care unul are două legături duble (analiză tridimensională cu raxe X), iar celălalt (p.t. = 4°C), două legături duble şi un inel ciclopropanic. Acestuia din urmă i s-au atribuit greşit trei legături duble, mai ales pe baza faptului că absoarbe trei molecule de hidrogen în prezenţa catalizatorului de paladiu depus pe cărbune.

Autorul a ajuns la această concluzie pe baza analizelor spectrale şi chimice, arătînd, totodată, că una dintre legăturile duble este localizată într-un sistem biciclo (2, 2, 2,)-octenic, iar cealaltă într-un sistem biciclo (5, 1, 0)-octenic.

Moore, H. W. **J. Amer. Chem. Soc., 86, nr. 16, aug. 20, 1964, p. 3 398—3 399.**

O nouă clasă de compuşi organici: carboranii. Intenţionînd să sintetizeze un compus organic al borului cu o dublă legătură, care să poată fi polimerizat ulterior, autorul a efectuat reacţia dintre 6,9-bis-(acetonitril)-decaboranul şi izopropenil-acetilena, în mediu de benzen, sub presiune, la 80°C. Era de aşteptat ca decaboranul să reacţioneze cu dubla legătură a compusului acetilenei, cea triplă urmînd să fie supusă ulterior unei hidrogenări controlate pentru a da un compus cu o singură legătură dublă.

Analiza spectrală în infraroşu a arătat, însă, că compusul obţinut pe această cale are o legătură dublă, dar nu una triplă, fiind clar că 6,9-bis-(acetonitril)-decaboranul a reacţionat cu legătura triplă, şi nu cu cea dublă a izopropenil-acetilenei, obţinîndu-se pe această cale 1-izopropenil-carboranul:

$$(CH_3CN)_2B_{10}H_{12} + CH_2{=}C(CH_3){-}C{\equiv}CH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow 2CH_3CN + H_2 + CH_2{=}C(CH_3){-}C{-}CH(O{-}B_{10}H_{10})$$

Denumirea de « carboren » este utilizată pentru nucleul C_2B_{10}.

Folosind şi alţi compuşi acetilenici, s-a reuşit să se sintetizeze pe această cale o serie de carborani, cum ar fi 1-*n*-propilcarboranul, 1-bromometilcarboranul, 1,2,-bis-(clorometil)-carboranul etc.

Bobinski, J. **J. Chem. Educ., 41, nr. 9, sept. 1964, p. 500—501.**

Metilarea indenului şi metilindenului metalaţi. Litiul şi potasiul metalic reacţionează cu indenul sau fluorenul în mediu de dimetoxietan la temperatura de fierbere a acestuia, obţinîndu-se produsele de reducere a acestora, inden metalat şi fluoren metalat. Dadorită grupelor metilenice acide se formează o cantitate determinată de hidrogen, redusă în cazul fluorenului şi substanţială în cazul indenului.

Metalarea indenului, 1-metilindenului şi 3-metil-indenului în mediu de dimetoxietan, urmată de metilarea produselor obţinute la 0°C, furnizează un amestec de substanţe, format mai ales din indan, monometil-, dimetil- şi trimetil-indenul respectivi.

Se sugerează mecanismul reacţiei de formare a indenilor metalaţi cît şi căile posibile de apariţie a di- şi trimetilidenilor.

Bosch, A. şi Brown, R. K. **Canad. J. Chem., 42, nr. 7, iul. 1964, p. 1 718—1 735.**

Identificarea şi evaluarea cantitativă a produselor obţinute la oxidarea în condiţii blînde a ciclohexanului în fază de vapori. Ciclohexanul, cu cei 12 atomi de hidrogen identici, este una dintre hidrocarburile care se pretează foarte bine la studiul reacţiei de oxidare în condiţii blînde.

Folosind o aparatură originală, care permite reciclarea produselor de reacţie şi o separare a diferitelor fracţiuni obţinute, autorii au reuşit să identifice marea majoritate a acestor produse pe bază de analiză spectrală (I.R, RMN şi de masă), cromatografie şi analiză elementară. Astfel, au fost identificaţi ciclohexena, benzenul, hexenelul-5, epoxiciclohexanul-1,4, alil-3-ciclohexena, ciclohexanona, ciclopentenilformaldehida şi ciclopentenilcarboxaldehida.

Rezultatele obţinute au dus la ipoteza că principalele două etape ale oxidării ciclohexanului sînt: formarea radicalului ciclohexil, urmată de apariţia unui radical peroxidic în urma ciocnirii acestui radical cu o moleculă de oxigen.

Guedj, R. şi Jullien, J. **Bull. Soc. Chim., France, nr. 7, iul. 1964, p. 1 501—1 506.**

Obţinerea 1,3-butadienei prin dehidrogenarea oxidativă a *n*-butanului în prezenţa iodului şi a oxidului de mangan. În condiţiile de reacţie, acidul iodhidric format din iod şi butan reacţionează cu bioxidul de mangan pentru a forma iodura de mangan şi apă. Iodura de mangan se oxidează uşor cu aer la ridicarea temperaturii, cu formare de Mn_3O_4 şi iod, care poate fi refolosit în reacţia de dehidrogenare. Reacţia a fost studiată pe *n*-butan tehnic (*n*-C_4H_{20} 95,7%, *i*-C_4H_{10} 3,5%, C_4H_8 0,4%, C_3 0,4%). La creşterea raportului molar i_2:C_4H_{10}, de la 0,2 la 1,4, conversia C_4H_{10} creşte de la 20 la 90%, randamentul în C_4H_6 de la circa 10 la 30%, randamentul în produse de cracare scăzînd de la 20 la 5%. Viteze volumare (la 540°C, i_2:C_4H_{20} 0,6—0,7) între 250 şi 600 h^{-1} nu modifică decît puţin desfăşurarea reacţiei. Randamentul maxim în butadienă (46,6%) se obţine la i_2:C_4H_{10} 0,98 molar, 430 h^{-1}, 540°C, timp de contact 1,8 s, 1: 1,5 azot; gazul de contact are în aceste condiţii compoziţia 2,7% CO_2, 57,5% N_2, 1,0% C_2H_6, 0,5% C_2H_4, 0,5% C_3H_8, 1,5% C_3H_6, 8,9% C_4H_{10}, 6,9% C_4H_8, 20,5% C_4H_6. Conversia este de 79,7%.

Kolobihin, V. A., Sobolev, V. N. şi Miasoedov, M. I. **Neftehimüa, 4, nr. 3, iun. 1964, p. 386—390.**

INDUSTRIE ORGANICĂ

Procedeul Litol Houdry. Benzenul de cocserie, conţinînd 100—400 p.p.m. sulf, după rafinarea acidă nu poate fi utilizat în numeroase reacţii chimice, mai ales cînd se folosesc catalizatori sensibili la sulf. Prin procedeul Litol al comp. Houdry, din uleiurile uşoare secundare de cocserie se obţin benzen, toluen şi xilen de înaltă puritate, concomitent cu dezalchilarea cu selectivitate înaltă a toluenului şi xilenului la benzen.

Procedeul constă în trecerea uleiurilor de 66—150°C, cu pînă la 10 000 p.p.m. sulf, peste catalizatori, împreună cu hidrogen, la presiune şi temperatură ridicată. Au loc simultan desulfurarea (la 0,3 ± 0,2 p.p.m.), hidrocracarea hidrocarburilor parafinice şi naftenice, îndepărtarea hidrocarburilor nesaturate prin aromatizare, precum şi prin hidrogenare-dehidrogenare şi hidrodezalchilare. Randamentul recuperării hidrocarburilor aromatice este peste 98%, toluenul şi xilenul putînd fi reciclaţi.

Logwinuk, A. K., Friedman, L. şi Weiss, A. H. **Erdöl u Kohle, 17, nr. 7, iul. 1964, p. 532—537.**

Purificarea gazelor lichefiate de hidrogen sulfurat cu ajutorul unei soluţii de monoetanolamină. Se descrie o instalaţie industrială de purificare a gazelor de rafinărie lichefiate de hidrogenul sulfurat pe care îl conţin cu ajutorul unei soluţii de monoetanolamină, care înlocuieşte în mod favorabil soda caustică şi fosfatul tripotasic.

Schema tehnologică este foarte simplă: soluția de monoetanolamină regenerată se amestecă cu gazul inițial, într-un vas de amestecare, și apoi se separă de acesta într-un separator. Din separator, soluția saturată de monoetanolamină este trimisă la regenerare, de unde, după răcire, se pompează din nou în vasul de amestecare. În aceste condiții se realizează un grad de purificare a gazului de 90—98% și un grad de regenerare a soluției de 85—90%. Conținutul final de H_2S scade la 2—8 mg/m³.

Taghirov, M. Z. și Mazin, N. P. **Him. i tehnol. topliv i masel, 9, nr. 7, iul. 1964, p. 34—35.**

Dezalchilarea catalitică a izomerilor xilenici. Dezalchilarea izomerilor xilenici cu vapori de apă pe catalizator nichel-crom la 375°C, la raport molar apă-xilen, duce la formarea de toluen și xilen. Se obțin următoarele rezultate (viteză volumară, randament în catalizat, randament în gaze, grad de transformare al xilenului, randament molar în benzen față de xilenul introdus, randament molar în benzen față de xilenul transformat, randament molar în toluen față de xilenul introdus, randament molar în toluen față de xilenul transformat, metan % în gaz): *m*-xilen 0,5—4,0; 84,0—98,0; 44,6—7,0; 70,1—11,1; 26,9—1,1; 38,6—9,9; 39,5—9,6; 56,5—86,6; 3,3—0; *p*-xilen 0,5—4,0; 84,7—98,0; 45,7—6,9; 71,1—11,9; 24,8—1,2; 34,8—10,3; 43,4—10,4; 61,0—87,5; 2,0—0; *o*-xilen 0,3—2,0; 82,9—97,3; 50,0—8,6; 71,9—10,9; 38,2—4,1; 54,3—37,5; 30,0—5,9; 41,6—54,8; 3,6—0.

Maslianski, G. N., Rabinovici, G. L. și Brisker, K. L. **Neftehimiia, 4, nr. 3, iun. 1964, p. 426—430.**

Dehidrogenarea izopentanului în reactoare din diverse materiale. Reacția de dehidrogenare a izopentanului la 500—575°C pe catalizator aluminocromo-potasic decurge în mod asemănător în reactoare din sticlă pirex (R-1), din oțel E4H13 cu 13,11% crom și 0,35% nichel (R-2) și din oțel 1H18N9T cu 17,6% crom și 9,95% nichel (R-3). Randamentul în catalizat este de 83—99%, cu conținut 0,4—4,6 izopren și 10—30% izopentene. La 550—575°C, în reactoarele metalice R-2 și R-3, randamentul în izopren este ceva mai ridicat decît în R-1 (575°C, 4,3 și 4,6% față de 3,1% în catalizat). La viteză volumetrică 1 h^{-1} randamentul în izopentene este maxim la 535—550°C (circa 30%), randamentul în izopren crescînd continuu pînă la 575°C. Reactoarele metalice au o ușoară acțiune catalitică de dehidrogenare, izomerizare și demetilare.

Sterligov, O. D. și Eliseev, N. A. **Neftehimiia, 4, nr. 3, iun. 1964, p. 391—398.**

Îndepărtarea mercaptanilor din gaze naturale.

Williams, W. W. **Hydrocarbon Process and Petrol. Refiner 43, nr. 7, iul. 1964, p. 121—124.**

CHIMIE MACROMOLECULARĂ

Contribuții la stabilitatea macromoleculei. XII. Stabilizarea policlorurii de vinil și a poliamidei contra degradării datorite influențelor atmosferice. Se descrie influența cîtorva cetone aromatice și a unor compuși cu azot asupra degradării la lumină a policlorurii de vinil și poliamidei, și anume s-a studiat această influență folosindu-se 2-hidroxibenzofenona și 2′-hidroxifenilbenztriazolul, care sînt absorbitori de UV, diferiți azoderivați și unii compuși cu azot descriși în literatura de specialitate ca absorbitori de UV sau a căror comportare la absorbția luminii permite să se prevadă o bună acțiune stabilizantă. S-a constatat că 2,2′-dihidroxibenzofenona, 2,2′,4,4′-tetrahidroxi- și 2,2′,4-trihidroxi-4′-metoxibenzofenona sînt buni stabilizatori pentru policlorura de vinil-SP și poliamida 5A; pentru policlorura de vinil-SP, 2-monohidroxibenzofenona prezintă cele mai bune proprietăți stabilizante, iar pentru poliamida 5A, 2,4-dihidroxibenzofenona, 4-metil- și 4-clor-fenil-1 azo-acetilacetona prezintă de asemenea proprietăți de stabilizare relativ bune.

Acțiunea stabilizantă superioară a 2,2′-dihidroxibenzofenonei în comparație cu cea a 2-monohidroxibenzofenonei pentru policlorura de vinil și poliamidă se datorește unei mai bune comportări la absorbție a dihidroxiderivatului. La celelalte substanțe cercetate, spectrele în UV nu pot da indicații exacte referitoare la acțiunea de stabilizare în cazul degradărilor produse de lumină.

Schlimper, P. **Plaste u. Kautschuk, 11, nr. 8, aug. 1964, p. 466—471.**

Polimerizarea etacrilatului de metil. Încercările de a polimeriza radicalic (0,3 g/l azoizobutironitril ca fotosensibilizator la 30°C sau ca sensibilizator termic la 30°C) esterul metilic al acidului α-etilacrilic nu au dat rezultat. Polimerizarea în benzen la 30°C, în prezența sodiului metalic, este lentă și duce la polimeri solizi. La copolimerizarea cu metacrilat de metil-^{14}C, etacrilatul de metil reduce sensibil viteza totală de reacție. (Fracția molară etacrilat în amestecul inițial, viteza de polimerizare mol/l.10^6, la polimerizarea radicalică, la 60°C: 0, 71,2; 0,202, 40,0; 0,499, 11,8; 0,698, 5,8). Pentru copolimerizarea inițiată cu sodiu la 30°C, raporturile de reactivitate ale monomerilor (*a*-metacrilat, *b*-etacrilat) sînt: $\sigma_a = 2{,}03$, $\sigma_b = 0{,}10$, iar pentru reacția ionică: $\sigma_a = 1{,}16$, $\sigma_b = 0{,}96$.

Bevington, F. C. și Malpass, B. W. **Trans. Faraday Soc., 60, nr. 499, iul. 1964, p. 1 268—1 271.**

Întreruperea conjugării în lanțurile polimere liniare prin heteroatomi cu perechi de electroni neparticipanți.

Gugeșașvili, M. I., Davidov, B. E., Korșak, I. V. și Rosenstein, L. D. **Izv. Akad. Nauk. SSSR, Seria chimie, nr. 9, sept. 1964, p. 1 703—1 705.**

MEDICAMENTE

Noi derivați ai 1,2-difenil-3,5-dioxopirazolidinei. În ultimii ani s-a extins considerabil studiul derivaților 1,2-difenil-3,5-dioxopirazolidinei, care posedă proprietăți terapeutice valoroase.

Întrucît s-a constatat că eficacitatea farmacologică a acestor compuși depinde de natura substituentului din poziția 4, autorii au cercetat sinteza unei serii noi de derivați ai 1,2-difenil-3,5-dioxopirazolidinei cu un substituent γ-cetonic în poziția 4. Ei au găsit că prin alchilarea directă a produsului de bază cu sărurile cuaternare ale bazelor Mannich în poziția 4, se formează γ-cetoderivații mono- și disubstituiți.

Se descriu modul de lucru, purificarea și principalele caracteristici fizico-chimice ale produșilor obținuți. Determinările farmacologice au arătat că acești derivați prezintă o acțiune antiinflamatorie marcată.

Mușil, V., Brůnová, B. și Němeček, O. **Coll. Czechoslov. chem. Commun, 29, nr. 7, iul. 1964, p. 1 669—1 674.**

Farmacologia biochimică și utilizarea antidepresivilor nehidrazinici în terapia afecțiunilor nervoase. În conformitate cu influența lor asupra activității monoaminoxidazei (MAO), antidepresivii nehidrazinici se împart în două mari grupe: *1)* inhibitorii nehidrazinici ai MAO și *2)* antidepresanții din grupa imipraminei, care nu inhibă acțiunea MAO.

În articol sînt trecute în revistă principalele produse farmaceutice din cele două grupe, cu indicarea datelor farmacologice caracteristice. Se prezintă considerații asupra relației dintre structura chimică și acțiunea farmacologică a preparatelor, a mecanismului de repartiție și transformare în organism, a influenței asupra proceselor metabolice din organismul uman și animal. În încheiere se prezintă unele criterii de cercetare a noilor preparate antidepresive.

Lapin, I. P. **J. Vsesoyuzn. him. obș. im. D. I. Mendeleeva, 9, nr. 4, iulie-aug. 1964, p. 438—447.**

Un nou antitusiv: clorhidratul esterului benzilic al acidului 2-(β-hexametileniminoetil)-ciclohexanon-2-carboxilic. A fost sintetizată o substanță nouă, clorhidratul esterului benzilic al acidului 2-(β-hexametileniminoetil)-ciclohexanon-2-carboxilic, care s-a dovedit a avea o acțiune antitusivă mai puternică decît alte produse cunoscute. Astfel s-a demonstrat că ea este de 2,6 ori mai puternică decît codeina. Datorită acțiunii lui de anestezic local, precum și de spasmolitic muscular, se crede că locul pe care acționează acest compus este regiunea periferică (receptori pulmonari, receptori sensoriali), deși, din o serie de rezultate experimentale, ca, de exemplu, consumul de oxigen în țesuturile cerebrale, s-ar putea deduce o anumită activitate centrală. Aceasta din urmă, însă, ar putea fi considerată ca o influență selectivă asupra centrului tusei.

Dozele terapeutice ale medicamentului încercat pe diferite animale nu au produs tulburări ale inimii, circulației sau respirației, ba chiar s-a constatat o stimulare a respi-

rației. De asemenea nu s-a constatat o inhibare a activității intestinale. Compatibilitatea locală și generală a substanței este bună, și testele de toxicitate acută și cronică indică un index terapeutic larg.

Kraushaar, Al., Schunk, W. și Thym, F. **Arzneim.-Forsch. 14, nr. 9, sept. 1964, p. 986–995.**

Noi derivați de tetraciclină modificați la C_4.

Blackwood, R. K. și Stephens, C. R. **J. Amer. Chem. Soc., 86, nr. 13, iul. 1964, p. 2 736–2 738.**

Determinarea conținutului de cloramfenicol în sarea de sodiu a succinatului de cloramfenicol.

Vláčil, F. și Synek, J. **Coll. Czechoslov. chem. Commun., 29, nr. 7, iul. 1964, p. 1 618–1 625.**

COLORANȚI

Merocianine din chinone și baze metilenice. Prin reacția chinonelor sau clor- sau alcoxiderivaților lor cu baze metilenice de tipul 1,3,3-trimetil-2-metilenindoleninei se obțin coloranți de culoare violetă pînă la verde-albastru, din grupa merocianinelor. Astfel, din bazele metilenice menționate, cu acidul 1,2-naftochinon-4-sulfonic (ca sare de amoniu în metanol) se obține [1,3,3-trimetil-indoliniliden-2]-naftochinon (1,2)-il (4)-metanul; din reacția lor cu 2 moli 1,4-naftochinonă rezultă compușii 1,4-chinonici corespunzători, (5- sau 7-substituiți cu metil, etil, metoxi, carbometoxi), iar cu clorchinona, de exemplu cu 2,3-diclor-1,4-naftochinone, rezultă compușii 1,4-chinonici corespunzători 3-substituiți cu clor. Coloranții obținuți vopsesc din soluție neutră fibrele poliamidice și poliesterice, fără a fi rezistente la lumină. Unii din ei prezintă activitate citostatică.

Petersen, S. **Liebigs Ann. Chem., 675, iul. 1964, p. 102–108.**

Influența elementelor străine asupra stabilității la lumină a coloranților ftalocianinici și de cadă. Se prezintă rezultatele încercărilor efectuate pentru lămurirea fenomenului de fototropie al coloranților pe bază de ftalocianină de cupru. Acest viraj reversibil al nuanței coloristice este accentuat în prezența agenților de înnobilare a țesăturilor de tipul rășinilor sintetice precondensate.

S-a studiat influența lungimii de undă a luminii, reversibilitatea fototropiei, potențialul redox prin fotoinducție, s-au efectuat măsurători de rezonanță electronică paramagnetică pentru lămurirea structurii radicalilor paramagnetici și s-a urmărit influența structurii rășinii asupra fototropiei, ajungîndu-se la concluzia că între colorant și rășina sintetică are loc o reacție fotochimică.

Eigenmann, G. **Teintex, 29, nr. 7, iul. 1964, p. 478–501.**

Spectrele în infraroșu și de absorbție ale coloranților de indigo simpli. I. Pînă în prezent nu s-a lămurit încă complet problema relației dintre structura coloranților de indigo și unele dintre proprietățile lor caracteristice (intensitatea colorației și influența dizolvanților asupra acesteia, problema izomeriei *cis-trans*, stabilitatea ridicată la acțiunea căldurii și luminii, formarea legăturilor de hidrogen etc.).

Autorii prezintă un studiu al spectrelor în infraroșu și de absorbție, efectuate pe diferiți indigoizi, și o interpretare a datelor experimentale obținute pe baza teoriei orbitalilor moleculari, în speță a repartiției sarcinilor în sistemul molecular al electronilor. Se insistă asupra influenței treptei de oxidare și a modificării heteroatomului, precum și asupra naturii legăturilor de hidrogen.

Luttke, W. și Klessinger, M. **Chem. Ber., 97, nr. 8, aug. 1964, p. 2 342–2 357.**

Sulfonarea. III. Obținerea acidului 4-cloranilin-2,6-disulfonic. Coloranții reactivi cu o grupă sulfonică în poziția *orto* față de unul sau ambii atomi de azot ai grupei azoice se disting printr-o stabilitate ridicată la lumină și umiditate.

Autorii au studiat proprietățile coloranților azoici cu două grupe sulfonice în pozițiile orto față de atomul de azot. În acest scop au sintetizat acidul 4-cloranilin-2,6-disulfonic, încă nedescris pînă în prezent.

Se prezintă metoda de preparare a acidului 4-cloranilin-2,6-disulfonic și — pentru comparație — sulfonarea acidului 4-amino-toluen-3-sulfonic.

Testele coloristice au stabilit că a doua grupă sulfonică mărește puțin stabilitatea la lumină a colorantului, dar duce la o turbidizare, deplasare hipocromă accentuată a nuanței și un consum mărit de colorant.

Allan, Z. J. și Podstata, I. **Coll. Czechoslov. chem. Commun. 29, nr. 8, aug. 1964, p. 1 969–1 971.**

Cîteva cunoștințe noi despre colorarea fibrelor poliesterice.

Merian, E., Carbonell, J., Lerch, U. și Sanahuja, V. **Prakt. Chem., 15, nr. 8, aug.-sept. 1964, p. 335–340.**

COROZIUNE

Comportarea la coroziune a zincului și a acoperirilor de zinc în atmosferă. Se expun date asupra coroziunii zincului în încăperi închise, în aer liber, a coroziunii de contact, a comportării la coroziune a oțelului zincat, a influenței compoziției peliculei de zinc asupra gradului de corodare. În atmosfera încăperilor închise, în cele mai multe cazuri zincul este foarte rezistent la coroziune. El se corodează, însă, puternic în contact cu picături de apă de condensare. În aer liber, viteza de coroziune a zincului este de cele mai multe ori cuprinsă între 1 și 10 milimicroni pe an. În urma unui contact cu metale mai nobile, coroziunea crește de cîteva ori. Rezistența la coroziune a tierului galvanizat este în general proporțională cu grosimea depunerii de zinc. Gradul de puritate al zincului influențează prea puțin coroziunea atmosferică.

Schikorr, G. **Werkstoffe u. Korrosion, 15, nr. 7, iul. 1964, p. 537–543.**

Un nou inhibitor contra coroziunii acide. Autorul studiază proprietățile unui nou inhibitor de coroziune, conținut în apele fenolice ale uzinelor cocso-chimice, denumit KX-2. Acest inhibitor conține o serie de substanțe anorganice — clorură, rodanură, cianură și sulfat de amoniu — și organice — piridină, picolină, pirocatechină, rezorcină, hidrochinonă etc.

Acțiunea inhibitorului KX-2 iese în special în evidență în mediu de acid sulfuric. În acest caz, el încetinează sensibil atît procesul anodic cît și cel catodic, pe cînd în prezența acidului clorhidric are o acțiune inhibitoare numai asupra procesului anodic.

În comparație cu urotropina, inhibitorul KX-2 are o acțiune mai puternică în acid sulfuric și mai slabă în acid clorhidric.

Cen, N. G., **J. prikl. himii, 37, nr. 9, sept. 1964, p. 1 958–1 965.**

AGENȚI ACTIVI DE SUPRAFAȚĂ

Adsorbția nonilfenolului polietoxilat în soluție de ciclohexan. Lucrarea se referă la studiul comportării nonilfenolului polietoxilat în soluție de ciclohexan la adsorbția pe carbonat de calciu și negru de fum, în comparație cu rezultatele obținute în soluții apoase. În cazul adsorbției pe carbonat de calciu s-a observat o izotermă de adsorbție monomoleculară, iar pe negru de fum — o izotermă de adsorbție macromoleculară. În ambele cazuri, secțiunea transversală de adsorbție A a moleculei superficial active crește o dată cu mărirea numărului de grupe oxietilenice, și anume pentru primul caz, $A = 49{,}1\ n^{0{,}29}$, iar pentru al doilea, $A = 270\ n^{0{,}34}$.

În cazul cînd atît adsorbantul cît și dizolvantul sînt ambii polari sau nepolari, adsorbția este complicată, fiind influențată de impurități și de bilanțul de polaritate.

Kuno, H., Abe, R. și Tahara, S. **Kolloid. – Z.U.Z. Polymere, 198, nr. 1–2, aug. 1964, p. 77–81.**

Proprietățile de utilizare tehnică a unui nou alchilbenzensulfonat care este ușor descompus pe cale biologică. Alchilbenzensulfonatul BW-1 033 conține un rest liniar C_{12} și se obține prin condensarea unei olefine liniare C_{12} cu benzen. Nucleul benzenic este repartizat la atomii de carbon C_2–C_{11}. Produsul sulfonat se prezintă sub formă de pastă și are următoarea compoziție aproximativă: 50% alchilbenzensulfonat, 1% produse nesulfonabile, 0,7% Na_2SO_2, 0,4% NaCl și 48% apă.

El prezintă o solubilitate mai bună decît tetrapropilenbenzensulfonatul, nu se îngroaşă prin încălzire la circa 50°C şi se descompune biologic în proporţie de peste 90%. Se utilizează cu succes la fabricarea detergenţilor pentru industria textilă.

Amende, J. **Seifen – Öle – Fette – Wachse, 90, nr. 7, aug. 1964, p. 539–542.**

Variaţia proprietăţilor coloidale ale unor agenţi activi de suprafaţă în funcţie de lungimea catenei oxietilenice din compoziţia lor. Agenţii activi de suprafaţă neionici, larg utilizaţi în diferite ramuri ale tehnicii, au fost studiaţi detaliat sub aspectul proprietăţilor lor coloidale, legate de structura chimică.

În lucrare se urmăreşte stabilirea unei relaţii între numărul grupelor de oxid de etilenă din molecula agenţilor neionici şi unele dintre caracteristicile lor fizico-chimice de bază. S-au studiat 77 de compuşi din clasa alchilhidroxiarilpoliglicoleterilor, a poliglicoleterilor aliciclici şi a poliglicoleterilor răşinilor alchiloxiarilformaldehidice. S-au stabilit regulile de variaţie a solubilităţii, tensiunii superficiale, capacităţii de umectare, spumare şi dezemulsionare a preparatelor studiate în funcţie de lungimea catenei oxietilenice din molecula lor. Pentru fiecare grupă de preparate există un grad de polietoxilare optim, pentru care eficacitatea produsului respectiv este maximă.

Preparatele de tipul alchilhidroxiarilpoliglicoleterilor prezintă o eficacitate maximă într-un interval larg de polietoxilare.

Gobjila, A. G. şi Popescu, F. S. **Kolloidn. J., 26, nr. 7, iul. 1964, p. 417–424.**

Obţinerea îngrăşămintelor cu azot şi fier din soluţiile de decapare reziduale. Uzinele metalurgice consumă anual mari cantităţi de acizi sulfuric, azotic şi fosforic pentru decaparea metalelor. Autorii au studiat posibilitatea valorificării soluţiilor de decapare reziduale pentru tratarea amestecurilor respective cu amoniac. Ei au obţinut astfel un îngrăşămînt lichid cu compoziţia: 290 g $(NH_2)_2SO_4$/l, 100 g NH_2NO_4/l, 94 g $(NH_4)_2HPO_4$/l şi 206 g $Fe(OH)_2$/l, care se poate adăuga la alte îngrăşăminte.

Experimentarea acestui tip de îngrăşăminte în culturile de căpşuni, zmeură, cartofi, varză etc. a arătat eficacitatea lui ridicată, în special în solurile carbonatice şi calcaroase.

Procesul descris permite totodată eliminarea impurificării apelor curgătoare cu aceste soluţii reziduale.

Ganz, S. N., Lukianiţa, A. I. şi Belcina, L. A., **J. prikl. himii, 37, nr. 7, iul. 1964, p. 1 606–1 609.**

Relaţia dintre structura şi proprietăţile superficial-active ale unor alcoxialchilbenzensulfonaţi. S-au sintetizat patru etoxi-*n*-pentadecilbenzensulfonaţi de sodiu izomeri: 3-etoxi-1-pentadecilbenzen-6-sulfonat de sodiu, 3-etoxi-1-pentadecilbenzen-4-sulfonat de sodiu, 4-etoxi-1-pentadecilbenzen-3-sulfonat de sodiu şi 2-etoxi-1-pentadecilbenzen-5-sulfonat de sodiu, la care s-au studiat proprietăţile superficial active, ca: puterea de spălare, tensiunea superficială, tensiunea interfacială şi dispersia.

S-a constatat că poziţia grupei sulfonice faţă de lanţul alchilic influenţează considerabil proprietăţile compusului. Astfel, cea mai bună activitate superficială este manifestată de compusul care conţine grupa sulfonică în poziţia *orto* faţă de lanţul alchilic hidrofob şi în poziţia *para* faţă de grupa eter. Prezenţa grupei etoxi favorizează solubilitatea şi proprietăţile de spălare ale compuşilor.

Sethi, S. C. şi Subba Rao, B. C. **Indian J. Chem., 2, nr. 7, iul. 1964, p. 277–281.**

Influenţa substanţelor străine asupra tendinţei de spumare a soluţiilor de detergenţi foarte diluate. S-a cercetat influenţa unor substanţe străine, ca de exemplu a proteinelor şi substanţelor anorganice în suspensie, asupra formării unor spume stabile, respectiv s-a căutat să se stabilească o legătură între concentraţia în tetrapropilenbenzensulfonat (TBS) şi puterea de spumare la diferite durităţi ale apei, în prezenţă şi în absenţă de substanţe proteice şi de substanţe minerale în suspensie. Studiul acestor influenţe a fost efectuat cu ajutorul a trei metode de măsurare. S-a observat că o concentraţie în TBS inferioară pragului pentru dezvoltarea spumei în apă pură nu duce la formarea unei spume stabile decît în prezenţă de ioni de calciu şi magneziu, alături de substanţe proteice. Adăugarea de substanţe minerale în suspensie, în apă dură care conţine cantităţi de TBS inferioare pragului pentru dizolvarea spumei, pe lîngă substanţe proteice, provoacă o scădere considerabilă a stabilităţii spumei.

Götte, E. **Fette. Seifen. Anstrichmittel, 66, nr. 7, iul. 1964, p. 528–530.**

Posibilităţile de utilizare a produselor petrochimice la fabricarea detergenţilor moderni.

Andreaş, F. **Chem. Tech., 16, nr. 8, aug. 1964, p. 449–457.**

Polimerizarea diolefinelor conjugate cu sisteme catalitice omogene formate din alchili de aluminiu şi alcoxizi de titan. II. *1,2*-Polibutadiena şi *3,4*-poliizoprenul. În lucrare sînt redate rezultatele obţinute la polimerizarea butadienei şi izoprenului în prezenţă de alchil de aluminiu şi alcoxid de titan. S-au obţinut pe această cale polibutadienă cu un conţinut mare de unităţi structurale 1,2 şi poliizopren cu unităţi structurale 3,4. Prin fracţionare s-a putut izola o polibutadienă cristalină cu structură sindiotactică, ceea ce nu a reuşit în cazul poliizoprenului probabil din cauza unei structuri nestereospecifice.

Folosirea unor diferiţi alcoxizi de titan nu a avut influenţă asupra rezultatelor obţinute la polimerizarea izoprenului. S-a observat în schimb o descreştere rapidă a masei moleculare o dată cu creşterea raportului Al/Ti. În cazul folosirii trietilaluminiului marcat cu ^{14}C, s-a stabilit că conţinutul acestuia în polimer creşte o dată cu descreşterea masei moleculare a polimerului, fenomen observat şi la polimerizarea α-olefinelor. Toate aceste fapte ajută la stabilirea mecanismului de polimerizare a diolefinelor sub influenţa sistemului catalitic amintit.

Natta, G., Porri, L., şi Carbonaro, A. **Makromol. Chem., 77, aug. 1964, p. 126–138.**

Vulcanizarea simultană a cauciucului cu sulf şi radiaţii ionizante.

Taraszova, Z. N., Kozlov, V. G. şi Dogadkin, B. A. **Magyar Kém. Lapja, 19, nr. 7, iul. 1964, p. 354–359.**

Sinteza *s*-triazinei. Clorura de cianuril reacţionează cantitativ cu dimetilformamida pentru a da clorura de 3-dimetilamino-2-azopropenilidendimetilamoniu, care, tratată cu metoxid de sodiu în metanol, dă *N*-formil-*N'*, *N'*-dimetilformamidindimetilacetal. Această substanţă tratată cu apă la temperatura camerei, timp de trei zile, dă, la distilare, *s*-triazină (120°C/760 mm), cu randament de 75%.

Gold, H. **Liebigs Ann. Chem., 675, iul. 1964, p. 174–175.**

SUBSTANŢE FITOFARMACEUTICE

Cloretanolul ca acaricid. Cloretanolul este un acaricid organic care conţine ca substanţă activă 1,1 — bis (II — clorfenil)2, 2, 2-tricloretanolul, obţinut prin clorurarea DDT, tehnic în topitură. Produsul pur este o substanţă albă, cristalină, cu p.t. = 77–78,5°C. Preparatul tehnic este o masă vîscoasă, de culoare brună, insolubilă în apă şi uşor solubilă în dizolvanţi aromatici. El se aplică sub formă de pulbere umectabilă 18,5% şi concentrat emulsionabil 20%.

Preparatul prezintă o eficacitate biologică ridicată în combaterea acarienilor (în toate stadiile de dezvoltare: ouă, larve, adulţi) din culturile de fragi, citrice, legume, plante oleaginoase, bumbac, soia şi viţă de vie. El nu este toxic pentru albine, are o toxicitate redusă pentru om, animale cu sînge cald şi păsări (LD_{50} per oral pentru şoareci şi şobolani este 800–900 mg/kg).

Concentraţia de aplicare a emulsiei este 0,2%.

Korolev, P. A., **Zasc. rast. ot vred. i boleznei, 9, nr. 7, iul. 1964, p. 33–34.**

Fitoimunochimia şi protecţia recoltei contra bolilor. Articolul trece în revistă problemele fundamentale ale protecţiei chimice a plantelor împotriva virusurilor patogene şi a dăunătorilor agricoli. Se discută cele două orientări principale în combaterea bolilor plantelor (crearea de sorturi de plante rezistente la îmbolnăviri şi distrugerea agenţilor fitopatogeni cu ajutorul produselor chimice) şi se examinează problema naturii chimice a substanţelor protectoare existente în plante şi în învelişurile unor paraziţi vegetali.

Se recomandă identificarea, separarea și studiul detaliat al unei serii de substanțe vegetale cu acțiune fungicidă și fundistatică, folosindu-se experiența existentă în domeniile limitrofe ale chimiei și biochimiei.

Metliţki, L. V. și Ahvlediani, K. S. **Vestn. Akad. Nauk. SSSR., 34, nr. 8, aug. 1964, p. 57–61.**

Agenți de tratare a semințelor cu culoare distinctivă.

Fedcenko, M. A. **Zasc. rast. ot vred. i boleznei, 9, nr. 8, aug. 1964, p. 15.**

CHIMIE BIOLOGICĂ

Studii asupra vitaminei D și a compușilor înrudiți. XVII. Autorii au studiat calea de formare fotochimică a lumisterolului. Experiențele efectuate, utilizînd tahisterolul 3–7–3H, au arătat că lumisterolul nu se formează direct din tahisterol. Cromatografia în strat subțire a amestecurilor obținute după intervale diferite de iradiere pornind de la soluții de precalciferol 3 și tahisterol 3, arată că lumisterolul 3 se formează direct din precalciferol 3.

Problema obținerii în afară de precalciferol, și a altor produși fotochimici, din ergosterol și tahisterol mai necesită continuarea cercetărilor.

Randamentele cuantice măsurate sînt raportate la consumul de ergosterol, lumiferol, tahiferol și precalciferol în prima perioadă de iradiere a soluțiilor fiecăruia dintre compușii puri.

Snanders, G. M. și Havinga, E. **Rec. Trav. Chim., 83, nr. 7, iul. 1964, p. 665–671.**

Concepțiile moderne asupra biochimiei derivaților fiziologic activi ai indenului. Derivații indenului prezintă un deosebit interes ca factori endogeni potențiali ai psihozelor. Autorul prezintă un studiu psihofarmacologic al acestor compuși. Se discută biosinteza și metabolismul chimureninic al triptofanului în organismul uman și vegetal, transformarea triptofanului în triptamină și acid indolilacetic, problema biosintezei și a metabolismului 5-oxitriptofanului, a serotoninei, precum și a 5-metoxitriptaminei și melatoninei. În încheiere se enumeră o serie de probleme încă nelămurite ale biochimiei indolilalchilaminelor, și anume: rolul lor fiziologic real în organism, relația lor cu alte amine biogene, forma de existență în organism și problema antimetaboliților acestor combinații.

Suvorov, N. N. **J. vses. him. o-vá im. D. I. Mendeleeva, 9, nr. 4, iul.-aug. 1964, p. 395–404.**

Unele aspecte ale biochimiei cateholaminelor în fiziologie și patologia sistemului nervos.

Utevski, A. M. și Baru, A. M. **J. vses. him. o-vá im. D. I. Mendeleeva, 9, nr. 4, iul.-aug. 1964, p. 374–380.**

Formarea *met*-hemoglobinei în eritrocite sub acțiunea peroxizilor. Încercări de apreciere a funcției protectoare a catalazei și glutationperoxidazei.

Aebi, H., Heiniger, J. P. și Lauber, E. **Helv. Chim. Acta, 47, nr. 6, sept. 1964, p. 1 428–1 440.**

Determinarea spectrofotometrică a vitaminei D în prezența vitaminei A. Determinarea vitaminei D în prezența vitaminei A este dificilă, întrucît vitamina A maschează vitamina D atît în spectrele de absorbție, în ultraviolet cît și în procedeele colorimetrice.

S-a propus îndepărtarea vitaminei A prin conversie la enhidrovitamină A și cromatografierea unui extract în petrol a produsului obținut. În cele trei porțiuni eluate, porțiunea incoloră reprezintă cantitativ vitamina D. Această porțiune se extrage din coloană, se eluează cu eter etilic, eluatul se evaporă la sec sub vid și colorația developată cu un reactiv pe bază de $SbCl_3$ — clorură de acetil se măsoară spectrofotometric în decurs de 30 s de la adăugarea reactivului.

Prin metoda propusă se recuperează circa 94% din vitamina D prezentă.

Barna, R. K. și Rao, M. V. K. **Analyst., 89, nr. 8, aug. 1964, p. 534–537.**

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea dietilenglicolului inclus în polietilentereftalat. Sinteza industrială a polietilentereftalatului cuprinde două faze principale:

a) transesterificarea dimetiltereftalatului cu un exces de etilenglicol, cu formare de bis (β-hidroxietil)-tereftalat;

b) policondensarea acestui diester la temperatură înaltă, în vid, cu îndepărtarea etilenglicolului.

Ca reacție secundară are loc includerea în lanțul polimer, a unor unități de dietilenglicoltereftalat, a căror cantitate poate varia între 0 și 5%.

Metoda de determinare a acestor impurități structurale, propusă de autori, se bazează pe transesterificarea la temperatură înaltă (250°C) a polietilentereftalatului cu etanol, cu formare de glicol și dietiltereftalat. Produsul de reacție se determină direct prin cromatografie de gaz.

Față de procedeele cunoscute pînă acum, metoda se caracterizează prin folosirea unor temperaturi înalte în faza de transesterificare în locul unor catalizatori ca metoxidul de litiu sau de potasiu, reușindu-se astfel să se scurteze timpul de analiză de la 42 de ore la cel mult 16 ore.

Janssen, R., Ruysschaert, H. și Vroom, R. **Makromol. Chem., 77, aug. 1964, p. 153–158.**

Determinarea prin extracție și fluometrare a samariului și europiului în amestecuri de oxizi ai pămînturilor rare. Pentru determinarea samariului și europiului s-a folosit o metodă nouă, bazată pe extracția cu benzen a complecșilor ternari de europiu și samariu cu fenantrolina și tenoiltrifluoracetona. Samariul se determină după linia de fluorescență cu maximum de 562 mμ, iar europiul la 612 mμ. S-a studiat influența diferiților factori asupra fluorescenței. Se dau date experimentale obținute în urma analizării unor minereuri și materiale cu conținut de pămînturi rare (monazit, xenotim, loparit, amestec de oxizi ai pămînturilor rare). Sensibilitatea metodei este de 0,05% pentru samariu și de 0,002% pentru europiu, în amestecuri de oxizi. Durata unei determinări este de 15–20 min.

Kononenko, L. I., Poluektov, N. S. și Nikonova, M. P. **Zavod. Lab., 30, nr. 7, iulie 1964, p. 779–783.**

Determinarea separată a seleniului tetravalent și hexavalent. A fost pusă la punct o metodă pentru determinarea seleniților și seleniaților din soluții, bazată pe precipitarea Se^{4+} cu clorura stanoasă în soluție clorhidrică și urmată de punerea în libertate a Se^{6+} din filtrat cu o soluție 20% HCl, la fierbere. S-a lucrat cu soluții conținînd selenit și seleniat de sodiu sau amestecul lor în raportul Se^{4+}: Se^{6+} = 1: 1. Conținutul de seleniu în soluții era de circa 20 mg.

Buketov, E. A., Moiseevici, O. I. și Ugoreț, M. Z. **Zavod. lab., 30, nr. 7, iulie 1964, p. 787–788.**

Determinarea sulfatului neutru de etil, sulfatului acid de etil și acidului sulfuric în amestecuri. Se descrie o metodă rapidă pentru determinarea sulfatului neutru de etil, sulfatului acid de etil și acidului sulfuric în amestecuri. Ea constă în titrarea cu hidroxid de tetrabutilamoniu a amestecului celor trei componente în soluție de piridină. Rezultă o curbă cu trei puncte de inflexiune. Primele două puncte corespund conținutului de H_2SO_4 și de $C_2H_5HSO_4$ din probe. Al treilea punct de inflexiune este cauzat de o reacție între $(C_2H_5)_2SO_4$ și piridină, cu formarea unui complex tetrabil, ceea ce s-a dovedit prin spectrometrie în I.R. și de rezonanță magnetică nucleară. Cum această reacție nu este potrivită pentru determinarea cantitativă a sulfatului neutru de etil, acesta se determină prin hidroliza amestecului la 120–130°C și titrarea cu o bază apoasă a acidului sulfuric format.

Cu această metodă s-au obținut rezultate reproductibile și cu precizie satisfăcătoare la analizele unor amestecuri sintetice, precum și ale unor probe de absorbat de etilenă din producție.

Banerjee, D. K., Fuller, M. J. și Chen, H. Y. **Analyt. Chem., 36, nr. 10, sept. 1964, p. 2 016–2 020.**

Metodă colorimetrică rapidă pentru determinarea sulfului în seleniu.

Fischer, W. și Bastius, H. **Neue Hütte, 9, nr. 7, iul. 1964, p. 343–346.**

Determinarea monomerilor reziduali în latex prin cromatografie de gaze.

Wilkinson, L. B., Normann, C. W. și Buettner, J. P. **Anal. Chem., 36, nr. 9, aug. 1964, p. 1 759–1 762.**

Determinarea cromatografică și spectrală a hidrocarburilor cu nuclee aromatice condensate în produse petroliere.

Siriuk, A. G. și Zimina, K. I. **Neftehimiia, 4, nr. 3, iun. 1964, p. 501–506.**

Informații economice

Contracte de export pentru instalații și utilaje complexe încheiate cu R.A.U.

În baza acordului interguvernamental de colaborare economică și tehnică semnat între R.P. Romînă și R.A.U., au avut loc la sediul ISCE « Industrialexport » tratative cu experții egipteni în vederea stabilirii volumului livrărilor și condițiilor legate de acestea pentru obiectivele înscrise în acord.

În urma discuțiilor purtate, s-au încheiat următoarele contracte:

— Contractul pentru livrarea de proiecte, utilaje, echipamente și asistență tehnică pentru construirea la El-Mex Alexandria a unei fabrici de sodă amoniacală cu o capacitate de 100 000 t bicarbonat de sodiu brut și care urmează să producă următoarele sortimente:

— 45 000 t/an sodă caustică;
— 32 500 t/an sodă calcinată densă;
— 5 000 t/an bicarbonat de sodiu.

Furnitura cuprinde atît utilajele tehnologice, cît și centrala termoelectrică pentru producerea energiei electrice și aburului tehnologic, precum și instalația frigorifică necesară pentru asigurarea apei tehnologice răcite.

Dată fiind amploarea livrării și a construcțiilor necesare, s-a convenit între părți o eșalonare corespunzătoare a livrărilor, termenul final de livrare fiind de 36 luni de la semnarea contractului.

Fabrica respectivă va corespunde nivelului tehnic mondial, fiind dotată cu secții de calcinare a sodei încălzite cu abur și instalația de topire a sodei caustice, după procedeul « dowtherm ». De asemenea, fabrica va avea o secție specială pentru producerea sodei densificate.

— Contractul pentru proiectarea și livrarea echipamentului necesar deschiderii unei mine de fosfați, cu o capacitate anuală de 1 000 000 t și o instalație de concentrarea fosfaților, cu o capacitate de 600 000 t/an.

Datorită condițiilor specifice ale acestui obiectiv a fost încheiat un contract general care prevede obligațiile reciproce și etapele de realizare, urmînd ca, în măsura dezvoltării lucrărilor de proiectare, să se încheie contracte adiționale pentru livrări de proiecte, de echipamente și acordare de asistență tehnică.

Realizarea primei etape, atît la mină cît și la instalația de preparare, va trebui făcută pînă în prima jumătate a anului 1967. Se prevede ca etapa finală să fie realizată în 1969.

— Contractele pentru două fabrici de ciment:

— prima cu o capacitate de 1 600 t/zi clincher urmează a se construi în localitatea Suez;

— a doua cu o capacitate de 800 t/zi clincher urmează a se construi în localitatea Assyout.

Ambele fabrici vor funcționa după procedeul umed de fabricație. Termenele de livrare pentru aceste două fabrici sînt de 17 — 24 luni de la intrarea în vigoare a contractelor.

Vînzare de licență

În cadrul acțiunilor de valorificare pe plan extern a patentelor și brevetelor romînești pentru invenții din domeniul industrial, ISCE « INDUSTRIALEXPORT» a realizat prima vînzare de licență romînă în străinătate. Este vorba de un contract încheiat cu firma vest-germană LURGI-TECHNIK Frankfurt am Main prin care am cedat dreptul de folosire a unui procedeu romîn denumit « termosorbție », pentru dezbenzinarea gazelor de sondă prin absorbție în cărbune activ.

Partenerul nostru s-a obligat ca la fiecare contract pe care îl va încheia pentru astfel de instalații, să ne ofere posibilitatea de a participa la livrările de utilaje.

Contractul prevede de asemenea modalitatea de colaborare dintre INDUSTRIALEXPORT și LURGI-TECHNIK, cu privire la dezvoltarea în continuare a procedeului și valorificarea lui. Conform clauzelor contractuale, firma germană poate exploata acest procedeu în orice țară.

În India, în apropierea rafinăriei de la Koyali se preconizează construirea unui centru petrochimic la Gujarat. Investițiile pentru această nouă unitate sînt apreciate la 150 mil. dolari. La Koyali construcția rafinăriei ale cărei utilaje sînt livrate de U.R.S.S. a început. Această rafinărie va dispune într-o primă etapă de o capacitate de prelucrare de 2 mil. t, cu posibilități de mărire în perspectivă la 3 mil. t.

În Japonia se construiește o instalație pentru fabricarea oxidului de etilenă cu o capacitate de producție de 120 000 t/an și o instalație de fabricare a etilenglicolului cu o capacitate de producție de 7 500 t/an. Instalațiile sînt astfel proiectate încît să poată fi dublate.

Consumul mondial de nichel, în afara țărilor socialiste, în anul 1963 a atins 250 000 t, marcînd o creștere de 20% față de anul 1962. Consumatorul principal care a determinat această creștere a consumului este oțelul inoxidabil folosit la rîndul său la fabricarea utilajelor chimice. Printre noile forme de consum al nichelului trebuie menționate pudra de carbonil de nichel, precum și un nou tip de oxid de nichel solubil, care se prezintă sub forma unei pudre fine, destinată fabricării de catalizatori.

În partea de nord-est a Scoției s-a descoperit recent un important zăcămînt de potasiu cu un conținut ridicat în K_2O (11,4%) sub formă de silicat de potasiu fin divizat. În prezent se efectuează cercetări pentru elaborarea unor metode de prelucrare a acestui mineral în săruri solubile paralel cu experimentări privind folosirea directă a acestui mineral fin măcinat. Importul anual al Angliei de K_2O atinge 1 mil. t, așa încît valorificarea acestui zăcămînt va permite realizarea unei importante economii de devize.

Procedeul de obținere a fenolului prin oxidarea benzenului, pus la punct de Scientific Design, va fi utilizat în două uzine în curs de construcție: una în Japonia și alta în Australia. În acest procedeu benzenul este hidrogenat la ciclohexan, care prin oxidare cu aer duce la formarea unui amestec de ciclohexanol, ciclohexanonă și ciclohexan nereacționat. Acesta din urmă este separat prin distilare și reciclare. Amestecul de ciclohexanol și ciclohexanonă este supus unei dehidrogenări catalitice cu formare de

fenol. Întrucît prezența ciclohexanonei provoacă dificultăți la purificarea fenolului rezultat, catalizatorul de dehidrogenare folosit duce la reducerea completă a acestuia.

În Japonia s-a pus în funcțiune o instalație de fabricare a piridinei, α-picolinei și β-picolinei cu o capacitate de producție de 60 t/lună, pornind de la formaldehidă. Pînă în prezent necesarul de piridină al Japoniei era acoperit prin import din U.R.S.S. și S.U.A. Noua instalație va acoperi complet consumul intern de baze piridinice și va crea și un disponibil pentru export, care a și început să fie oferit Italiei.

În Egipt se preconizează construirea unei uzine pentru fabricarea fibrelor poliesterice la Cairo, alcătuită dintr-o instalație pentru fabricarea polimetacrilatului de metil, o instalație pentru dizolvarea acestuia și filarea lui, o instalație pentru recuperarea solvenților, precum și instalații auxiliare, ca o stație de demineralizare a apei, o stație de aer comprimat etc. Capacitatea de producție a acestei uzine este prevăzută a acoperi nu numai necesitățile R.A.U., ci și ale altor țări din Liga arabă.

Producția mondială de azot este apreciată să atingă, după aproximări făcute pe baza instalațiilor ce urmează a fi puse în funcțiune, în anul 1964/1965 circa 19 255 000 t, ceea ce reprezintă o creștere de 50% față de anul 1960/1961. Din cele peste 19 mil. t, aproape 10 mil. t vor fi realizate în Europa, circa 6 mil. t în America de Nord și aproximativ 2,5 mil. t în Asia. Restul continentelor, America de Sud, Africa și Australia, nu însumează nici măcar 1 mil. t.

În Canada se proiectează realizarea unei uzine de îngrășăminte ale cărei investiții sînt evaluate la 18 mil. dolari. În această sumă sînt cuprinse instalații de producție, rețele de utilități, centrala termică, drumuri, linii de garaj, magazii etc.

Profilul de producție al acestei uzine este următorul: 200 t/zi amoniac, 600 t/zi acid sulfuric, 190 t/zi acid fosforic, 160 t/zi acid azotic, 215 t/zi azotat de amoniu și 520 t/zi fosfat de amoniu. Instalația de măcinare a rocilor fosfatice are o capacitate de 30 t/h.

La Kutina în R.S.F. Iugoslavia se construiește o uzină de negru de fum cu o capacitate de producție de 12 000 t/an. Această instalație va fi pusă în funcțiune în anul 1965. Tehnologia și utilajele au fost contractate în S.U.A.

La Burgas în R.P. Bulgaria se construiește o instalație de polietilenă cu o capacitate de producție de 24 000 t/an după procedeul I.C.I. Instalația este prevăzută a fi pusă în funcțiune în anul 1966. Ea este livrată de o firmă engleză. Volumul importului este apreciat la 11,2 mil. dolari. Etilena necesară acestei instalații va fi asigurată de rafinăria de la Burgas, amplasată în apropierea noii instalații de polietilenă și care are o capacitate de prelucrare de 2 mil. t țiței/an.

La cel de-al doilea Simpozion european pentru creșterea plantelor, care a avut loc în anul 1964 la Geneva, s-a prezentat un nou produs menit să stimuleze creșterea plantelor. Acest nou agent de stimulare, denumit cycocel, este clorură de 2-cloroetiltrimetilamoniu. Experiențele efectuate în opt țări au dovedit că noul stimulator accelerează creșterea plantelor și în mod deosebit creșterea cerealelor în condiții climaterice foarte variate. S-au obținut rezultate bune în regiuni cu vînturi excesive, cu temperaturi ridicate și cu condiții nefavorabile în ceea ce privește alcalinitatea solului. Anumite experimentări făcute pe soluri secetoase au dus la concluzia că administrarea cycocelului nu numai că permite dezvoltarea plantelor cu un consum mai redus de apă, ci și dezvoltarea lor pe terenuri cu un conținut de săruri care în mod obișnuit nu permite o dezvoltare normală a plantelor. Începînd din anul 1965 acest produs se va fabrica pe scară industrială. Cele mai bune rezultate se obțin dacă o dată cu folosirea acestui stimulator se folosesc și îngrășăminte azotoase.

Noua uzină de policlorură de vinil situată la Berente, R.P. Ungară, a fost pusă în funcțiune cu o capacitate de producție de 6 000 t/an. Pînă la sfîrșitul acestui deceniu capacitatea de producție a instalației va fi mărită la 30 000 t. Pentru capacitatea actuală acetilena necesară este realizată plecînd de la carbid, iar în perspectivă se va trece la gaze naturale ca materie primă. Clorul necesar este realizat într-o instalație de electroliză livrată de o firmă franceză, iar instalația de fabricare a polimerului a fost livrată de firma Uhde. Tehnicienii care conduc această instalație s-au specializat în U.R.S.S.

Prima uzină de negru de fum din acetilenă din S.U.A. a intrat în funcțiune în 1964 la Ashtabula. Capacitatea de producție a acestei instalații este de 36 000 t/an.

În R.P. Ungară producția de gaze naturale a anului 1963 a atins 610 mil. m³ față de numai 8 mil. m³ cît era nivelul producției în anii dinaintea celui de-al doilea război mondial. Un zăcămînt important de gaze naturale a fost descoperit recent la Hajdu-Sobozolo.

În anul 1963, producția mondială de pirite a atins 19,3 mil. t, ceea ce reprezintă un conținut de sulf de 8,7 mil. t. În timp ce în țările socialiste producția de pirită a marcat în anul 1963 o creștere de 3,6% în comparație cu anul 1962, în restul țărilor, în aceeași perioadă, producția a marcat o scădere de 3,2%. Dintre acestea din urmă, în țările din vestul Europei scăderea producției de pirită în anii 1962—1963 a atins 2,9%, în Africa de Sud 5%, iar în Japonia 4,5%. Cea mai mare producătoare de pirită din lume este U.R.S.S., a cărei producție este apreciată la peste 20% din producția mondială.

O instalație de electroliză în curs de montare în S.U.A. cu o capacitate de producție de 27 400 t/an clor și 30 000 t/an sodă caustică costă 6 mil. dolari.

Uzina de îngrășăminte azotoase care se va construi la Vraza în R.P. Bulgaria va dispune de o capacitate de producție zilnică de 1 200 t amoniac și 1 800 t uree.

Proiectarea și livrarea unei părți din utilaje sînt acordate unor firme franceze și belgiene. Firmele franceze vor livra instalațiile pentru obținerea gazului de sinteză și a amoniacului. Aceste instalații sînt considerate a fi printre cele mai mari din lume.

Pentru a satisface cerințele crescînde de parafine normale necesare fabricației de detergenți biodegradabili, industria petrolieră din S.U.A. pune în funcțiune noi capacități de producție pentru obținerea acestora cu ajutorul sitelor moleculare. Printre acestea se menționează o instalație recent pusă în funcțiune la Texas cu o capacitate de producție de 90 000 t/an. Această unitate separă parafinele liniare de restul de hidrocarburi cu care se găsesc în amestec, cu ajutorul sitelor moleculare. O parte din producție este prelucrată la alchilsulfonați liniari, iar alta la etoxilați neionici și la etoxisulfonați anionici în instalații amplasate în aceeași regiune.

Industria franceză de materiale plastice a atins în anul 1963 o producție de 450 000 t, ceea ce reprezintă o creștere de 15% în comparație cu anul 1962. Acest indice marchează în fond o scădere în comparație cu indicele de creștere atins în anul 1962 în comparație cu 1961, care a fost de 35,7%.

Ponderea cea mai mare în producția franceză de materiale plastice o ocupă policlorura de vinil, al cărei nivel de producție a atins în 1963 172 000 t și al cărei indice de creștere în comparație cu anul 1962 a fost de 26,5%.

Nivelul producției de polietilenă a fost de 65 000 t, iar cel de polistiren de 53 000 t. Producția de rășini poliesterice a atins 20 000 t.

În Kazahstan (U.R.S.S.) geologii sovietici au descoperit noi zăcăminte de minereuri fosfatice care pot fi folosite ca materii prime pentru industria îngrășămintelor minerale.

Carbonatul de potasiu a găsit noi domenii de utilizare în U.R.S.S. Printre acestea trebuie menționată folosirea lui ca adaos la beton pentru a-l feri de îngheț la temperaturi foarte joase (sub —20°C), ceea ce prezintă o mare importanță pentru desfășurarea lucrărilor de construcții pe tot timpul anului în regiunile de nord ale Uniunii Sovietice.

O altă utilizare importantă o constituie folosirea acestuia ca îngrășămînt. Pînă în anul 1960, carbonatul de potasiu era folosit rar ca îngrășămînt. Cercetările făcute de agronomii sovietici în vederea folosirii acestui produs la fabricarea îngrășămintelor mixte a permis realizarea unui îngrășămînt mixt P-K, concentrat prin amestecarea unui concentrat de apatită cu carbonat de potasiu, fără să mai fie necesar acidul sulfuric. De asemenea, se fac cercetări în vederea folosirii de carbonat de potasiu soluție ca îngrășămînt lichid pentru îmbogățirea compostului turbă-humus.

Aceste noi utilizări au determinat o dezvoltare a producției de carbonat de potasiu. În afara măririi capacității de producție a fabricilor existente, se prevăd a fi construite noi uzine în Ural, Siberia, Kazahstan și în Asia Centrală. Calculele economice făcute au arătat că folosirea carbonatului de potasiu în locul sulfatului de potasiu în agricultură aduce mari economii.

La Krasnoiarsk în Siberia se va construi o uzină pentru fabricarea fibrelor poliesterice cu o capacitate de producție de 50 000 t/an. Instalația va fi livrată de un grup de firme engleze. Procedeul folosit pentru fabricarea fibrelor aparține societății I.C.I. Volumul importului de utilaje necesare acestei uzine atinge 31 mil. lire.

În Indonezia se construiește în apropiere de Surabaya, în insula Iava, un complex de îngrășăminte chimice cu următorul profil de producție: 150 000 t/an sulfat de amoniu, 60 000 t/an uree, 12 000 t/an acid sulfuric, 70 000 t/an amoniac, precum și o fabrică de oxigen care va separa și livra argon.

Construcția acestui complex industrial va începe în anul 1965 și va fi pusă în funcțiune pînă în anul 1968. Utilajele necesare realizării acestei unități vor fi livrate de firme italiene.

La Manila, în Filipine a fost pusă recent în funcțiune o instalație de electroliză echipată cu celule De Nora, cu o capacitate de producție inițială de 12 000 t/an sodă caustică și 10 800 t/an clor. În viitorul apropiat se va trece la extinderea acestei uzine cu utilaj livrat de aceeași firmă.

Pentru alimentarea Parisului și a departamentului Senei cu gaz metan, în Franța a fost construit și lansat primul vas pentru transportul metanului lichid. Acest vas va face curse regulate între portul Le Hâvre și Arzew (Africa de Nord) începînd din luna ianuarie 1965. Capacitatea de transport a vasului este de 25 000 m³. Metanul este lichefiat și transportat la temperatura de —160°C în rezervoare cilindrice confecționate din oțeluri cu nichel.

Costul acestui vas este evaluat la 10 mil. dolari. În cursul unui an acest vas va face treizeci de curse, transportînd metan din Sahara pînă în portul Le Hâvre, unde anul acesta se construiesc instalații adecvate pentru depozitarea metanului lichefiat și debitarea lui în rețea după vaporizare.

O uzină franceză livrează în R. P. Ungară două unități de lichefiere a clorului ce urmează să fie montate la complexul chimic de la Berente. Fiecare dintre aceste unități cuprinde cîte două compresoare ce funcționează la temperatura de —30°C.

Producția de apă oxigenată a Italiei a crescut de la 5 100 t în anul 1955 la 15 000 t în anul 1962.

Pentru anul 1965 se apreciază că nivelul producției de apă oxigenată va atinge 27 000 t.

În primul trimestru al anului 1964, din Togo s-au exportat 187 200 t fosfați, ceea ce depășește cu 47% nivelul atins în aceeași perioadă a anului 1963. Aceasta denotă că noua uzină de la Kpeme, care produce concentrate de fosfați, a funcționat cu întreaga capacitate, care însumează 750 000 t/an.

Pentru țările Europei occidentale a revenit 35% din întregul export togolez de fosfați, în timp ce în perioada ianuarie — martie 1963 cota acestor țări a însumat 52%. O reducere substanțială a livrărilor de fosfați în Italia a fost compensată parțial prin creșterea livrărilor în Franța, R.F.G. și Olanda.

În Australia, care este o piață nouă pentru fosfații togolezi, s-a livrat cota cea mai mare, care a ajuns la 28% din exportul total.

Livrările de fosfați în țările Americii Latine pe trimestrul I 1964 s-au redus datorită diminuării substanțiale a exportului în Brazilia.

Conform estimărilor preliminare, în iulie 1965 capacitățile întreprinderilor producătoare de fosfați din Togo vor ajunge la 1 mil. t, iar pînă în anul 1966, vor crește cu încă 200 000 t.

Recent, între firma Shoko Trading din Japonia s-a încheiat un contract cu întreprinderea pentru comerțul exterior a Republicii Populare Chineze pentru livrarea a 150 t caprolactamă în valoare de 40 000 lire sterline.

Acesta este primul lot vîndut de această firmă în R. P. Chineză. Întreprinderea japoneză continuă tratative pentru extinderea volumului de export de produse chimice în R. P. Chineză.

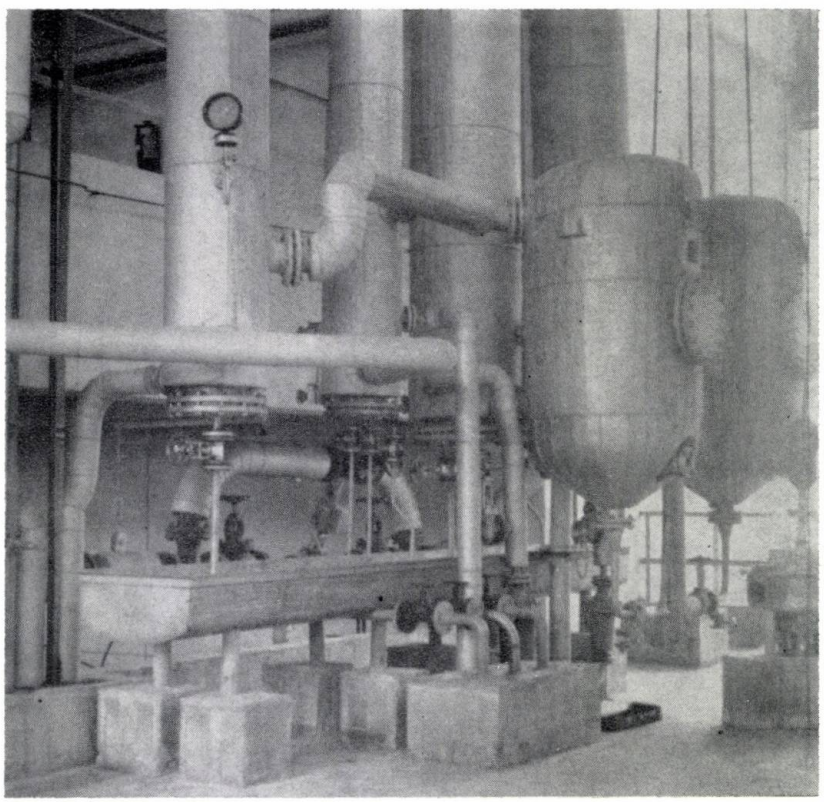
De asemenea, firma Ube Industries a comunicat încheierea unor contracte cu întreprinderile de comerț exterior din R. P. Chineză și India pentru livrarea de caprolactamă. Conform acestor contracte, firma va livra 16 t caprolactamă R. P. Chineze și 20 t Indiei.

În cursul anului 1964 atît în S.U.A. cît și în alte țări capitaliste consumul de cauciuc sintetic a depășit consumul cauciucului natural. Se preconizează că cerințele crescînde de cauciuc din partea întreprinderilor americane producătoare de anvelope de automobil vor contribui la creșterea în continuare a acestui consum în S.U.A., care, după cum se menționează, a atins în 1964 circa 1 880 000 t. Din această cantitate 75% vor reveni cauciucului sintetic, deci cota de utilizare a cauciucului sintetic va crește față de nivelul atins pe anul 1963.

Unele companii, care au renunțat la utilizarea cauciucului natural pentru fabricarea anvelopelor destinate autoturismelor, informează că ele vor trece la utilizarea cauciucului sintetic și pentru producția de anvelope destinate autocamioanelor și avioanelor.

În cursul anului 1964, în toate țările capitaliste cota cauciucului sintetic în consumul total al acestei materii prime, care însumează 4 777 000 t, va atinge conform prevederilor 53%, în timp ce în anul 1954 acești indicatori erau reprezentați prin 2 558 000 t și respectiv 29,4%.

Economiștii din străinătate consideră că tendința spre creșterea cotei de utilizare a cauciucului sintetic va continua și în viitor, deși într-un ritm ceva mai lent.



Uzina de îngrășăminte chimice—Valea Călugărească. Instalația de tripolifosfat de sodiu.

MŰSZAKI KÖNYVTÁR DOKUMENTÁCIÓS OSZTÁLY 1883

Noutăţi tehnico ştiinţifice

Un procedeu continuu pentru obţinerea acidului glutamic prin biosinteză este în curs de punere la punct în Anglia. Pe baza datelor obţinute pînă în prezent, prin procedeul continuu acidul glutamic se apreciază că va fi obţinut la un preţ de cost mai redus decît prin actualele procedee discontinue.

★

În U.R.S.S. s-a realizat un nou îngrăşămînt fosfatic solubil în apă. Solubilitatea acestuia în funcţie de condiţiile de climat şi de sol, de terenurile pe care se aplică se reglează în funcţie de cantitatea de silice ce i se adaugă.

Ca materie primă se folosesc fosforite cu un conţinut redus de fosfor, considerate pînă acum ca neeconomic a fi exploatate. Acestea sînt tratate într-un cuptor încălzit cu gaze, cu acid fosforic. Masa obţinută se concentrează prin evaporare, şi apoi se topeşte. Topitura se scurge din cuptor şi, după solidificare şi răcire, se macină.

Preţul de cost al noului îngrăşămînt este echivalent cu cel al superfosfatului dublu. Încercările efectuate de către institutele de specialitate din Uniunea Sovietică pe cîmpuri experimentale au dovedit că eficienţa acestui îngrăşămînt este de trei ori mai mare decît a superfosfatului.

★

În S.U.A, o instalaţie pentru fabricarea clorurii de vinil ce folosea ca materie primă acetilena a fost trecută pe etilenă. Pentru realizarea acestei treceri, în decurs de trei ani, s-au realizat o instalaţie de etilenă cu o capacitate de producţie de 125 000 t/an, o instalaţie de dicloretilenă cu o capacitate de producţie de 300 000 t/an şi o instalaţie de clorură de vinil cu o capacitate de producţie de 200 000 t/an. Etilena este fabricată prin cracarea termică a propanului. Investiţiile necesare realizării acestor instalaţii se cifrează la 25 mil. dolari.

★

În Algeria a fost pusă în funcţiune în anul 1964 prima instalaţie de lichefiere a metanului în vederea transportului acestuia pe mare, ţinînd seama de reducerea volumului de 600 de ori prin lichefere. Gazul metan a fost descoperit în Sahara în anul 1956, şi în anul 1964 s-a trecut la exportul acestuia. Instalaţia de lichefiere, cu o capacitate zilnică de lichefiere de 4 mil. Nm^3/zi, livrează două treimi Angliei şi Franţei. Costul instalaţiei este de 88 mil. dolari. În această instalaţie gazul natural este în prealabil uscat, purificat de bioxid de carbon şi apoi răcit la temperatura de circa — 126°C, cu ajutorul unor compresoare centrifugale acţionate de turbine cu abur. Funcţionarea instalaţiei are loc în cascadă, după cum urmează: în prima fază răcirea se face în două trepte cu propan, în a doua fază răcirea se face în trei trepte cu etilenă, iar în a treia fază răcirea se face tot în trei trepte cu metan. După prima fază de răcire debitul de gaze este împărţit în trei circuite egale, fiecare mergînd pe cîte o linie individuală de răcire. Rezervoarele de depozitare a metanului lichid sînt suprateranе, avînd fiecare o capacitate de depozitare de 2 300 t. Vapoarele metaniere prevăzute să transporte metanul lichefiat în Anglia şi Franţa, trei la număr, au fiecare o capacitate de transport de 4 600 t. Două din aceste vase au rezervoarele căptuşite în interior cu aluminiu, iar cel de-al treilea are rezervoarele căptuşite cu oţel cu 9% nichel.

În afara rezervoarelor suprateranе, s-a mai amenajat şi un rezervor subteran cu o capacitate de 16 000 t, avînd o adîncime de circa 32 m şi un diametru de circa 40 m, construit pe un principiu cu totul nou. Metanul lichid introdus în această cavitate face să îngheţe apa din sol, creînd un strat de gheaţă etanş, impermeabil şi izolator. Costul depozitării prin acest sistem este cu 30—40% mai ieftin decît în depozitarea supraterană cu mijloacele uzuale de izolare.

★

Prima instalaţie de acid sulfuric de dublu contact care foloseşte procedeul Bayer a fost pusă în funcţiune în anul 1964 la o capacitate de producţie de 500 t/zi monohidrat. Pentru anii viitori se prevede ca întreaga producţie de acid sulfuric a acestei firme, de circa 1,1 mil. t, să treacă pe acest nou procedeu. Acest procedeu constă în principal în trecerea gazelor care conţin bioxid de sulf prin două zone de oxidare catalitică. În acest mod se oxidează peste 99,6% din conţinutul de bioxid de sulf al gazelor. În gazele reziduale nu rămîne decît sub 0,4% bioxid de sulf, ceea ce reprezintă o cincime pînă la o optime din conţinutul în bioxid de sulf al gazelor reziduale rezultate la fabricarea acidului sulfuric prin procedeele actuale.

★

Un nou aditiv antidetonant care a dat rezultate excelente după probe îndelungate a fost realizat în U.R.S.S. Acest aditiv este un compus organomanganic şi poartă numele de CTM. Noul antidetonant prezintă şi avantajul că nu este toxic. Toate aceste avantaje au determinat ca în momentul de faţă să se proiecteze o instalaţie pentru producţia a cîtorva mii de tone din acest produs anual.

★

O nouă instalaţie pentru fabricarea clorurii de vinil într-o singură treaptă pornind de la etilenă, prin procedeul Toyo, a fost pusă în funcţiune. În acest procedeu se obţine cu ajutorul unui catalizator clorură de vinil cu randamente bune, dintr-un amestec de etilenă, acid clorhidric şi clor, la temperatură înaltă. Produse secundare, ca tri- şi percloretilenă, se produc numai în cantităţi mici. După ieşirea din reactor are loc separarea clorurii de vinil rezultate de dicloretilenă şi acid clorhidric, aceste două din urmă produse fiind reciclate.

Costul unei uzine de 120 000 t/an clorură de vinil este apreciat la 3 600 000 dolari. Preţul de cost al tonei de clorură de vinil la o asemenea instalaţie este apreciat la sub 112

dolari/t, față de 123 dolari/t, în cazul unei instalații de 50 000 t/an.

★

În urma încercărilor efectuate timp de trei ani în Japonia cu izobutiridendiureea s-a constatat că acest produs acționează în sol ca un îngrășămînt azotos lent care nu se dizolvă în volumul mare de precipitații, specific solului japonez. Rezultatele bune obținute au permis trecerea la realizarea unei instalații cu o capacitate de producție de 10 000 t/an, care a costat 550 000 dolari.

Produsul se obține prin condensarea ureei cu izobutiraldehida. Substanța rezultată este o pulbere albă, cristalină, foarte puțin solubilă în apă, care hidrolizează în mediu slab acid cu eliberarea ureei, proces ce are loc în sol sub acțiunea acizilor humici. Produsul se granulează și se amestecă cu îngrășămintele mixte granulate NPK. El este foarte potrivit a fi utilizat la culturi de cereale și pomi fructiferi.

★

Mai multe procedee petrochimice puse la punct în ultimii ani au permis să se înlocuiască, pentru sintezele devenite clasice, acetilena cu olefine care sînt mai ieftine. În această situație se află noile instalații pentru fabricarea clorurii de vinil pornind de la etilenă, acetaldehida obținută prin oxidarea directă a etilenei, al cărei preț de cost este echivalent cu cel al materiei prime, nitrilul acrilic pornind de la propilenă și izoprenul pornind de la izobutilenă. Concurența dintre acetilenă și olefine a determinat realizarea unor progrese importante în tehnologia acetilenei, așa încît alegerea bazei de materii prime pentru produsele menționate este determinată de baza de materii prime de care se dispune și de prețul de cost al produselor respective. Paralel, pe plan mondial se constată că acetilena, paralel cu pierderea unor debușeuri, a găsit, datorită marii sale reactivități, noi debușeuri. Între acestea sînt de menționat următoarele:

— Ciclooctatetraena, a cărei fabricație a început recent pe scară industrială în S.U.A. Datorită marii sale reactivități, acest produs constituie materia primă de plecare pentru diverse sinteze, ca a acidului uberic, acidului tereftalic și esterilor bibazici, obținuți prin condensare cu anhidridă maleică. Prin hidrogenarea parțială a ciclooctatetraenei se obține ciclooctadiena, pe care societatea Montecatini o folosește pentru a face vulcanizabil cauciucul sintetic etilenpropilenic.

— Polimerii înalți ai acetilenei, care se pretează la tratamente fizice sau chimice ulterioare, care le conferă o mare termostabilitate, precum și interesante proprietăți semiconductoare.

— Butindiolul care prin izomerizare și adiție de apă se transformă în butanondiol. Acesta, oxidat cu ajutorul sulfatului de cupru în prezență de amoniac și formaldehidă, duce la formarea de hidroxietilimidazol din care se obține histamina. Butindiolul este folosit industrial și ca inhibitor de coroziune.

— Butendiolul, care prin adiția unei molecule de apă se transformă în butantriol-1,2,4, ale cărei proprietăți sînt foarte asemănătoare glicerinei. Prin esterificare cu diacizi se obțin plastifianți.

— Butandiolul, din care se poate obține prin oxidare acidul succinic, prin dehidrogenare butirolactona, care, la rîndul său, prin amonoliză formează pirolidona, prin eliminarea unei molecule de apă tetrahidrofuranul. În afară de aceștia intermediari, butandiolul formează poliesteri cu acizii dicarboxilici, poliuretani cu izocianații și un clorocarbonat cu fosgenul, aceste produse fiind folosite ca plastifianți sau rășini.

Butandiolul se folosește, de asemenea, ca adjuvant de ancolare în băile de apret din industria textilă și ca plastifiant pentru lianții insolubili.

— Acidul succinic, care este folosit în fabricarea materialelor plastice, a plastifianților și a fungicidelor. De asemenea, acest produs este folosit ca intermediar în industria de coloranți și de medicamente.

— Butirolactona, care este un solvent pentru rășinile polinitrilacrilice, pentru policlorura de vinil și pentru polistireni. De asemenea, acest produs este un solvent selectiv pentru acetilenă.

— Pirolidina, care este un produs intermediar folosit în industria de medicamente.

— Pirolidona, care este folosită ca solvent pentru produsele petroliere, pentru nitrilul acrilic, pentru insecticide clorurate, sorbită; glicerină, iod, precum și ca materie primă pentru vinil și metilpirolidină.

— *N*-metilpirolidona, folosită ca solvent al acetilenei, rășinilor polinitrilacrilice, policlorurii de vinil, poliesterilor acidului tereftalic, sulfului, DDT-ului, 2,4-D, Lindanului, sodiului metalic, Toxafenului, Clordanului etc.

— Tetrahidrofuranul folosit ca solvent cu evaporare rapidă în fabricarea lacurilor.

— *N*-vinilpirolidona — produs intermediar pentru fabricarea materialelor plastice, a polimerilor solubili în apă și a copolimerilor.

— Esterii acrilici care au un rol din ce în ce mai important în fabricarea lacurilor în emulsie, a fibrelor și a materialelor plastice. Aceștia se obțin fie de la acetilenă prin procedeul Rohm și Haas, fie pornind de la cetenă, care este condensată cu formaldehidă pentru formare de propiolactonă, care este pusă în reacție cu un alcool, fie pornind de la nitril acrilic. Un procedeu nou în curs de studiu constă din oxidarea directă a propilenei în acid acrilic.

★

În S.U.A. se construiește o instalație nouă de acetat de vinil cu o capacitate de 50 000 t/an, pornind de la etilenă. Aceasta este direct oxidată cu aer la acetaldehidă. Acetaldehida este condensată cu anhidrida acetică cu formare de etilidendiacetat, care este supus unei pirolize cu formare de acid acetic și acetat de vinil.

★

Proteinele obținute din fracțiunile petroliere au fost experimentate cu rezultate bune pe loturi mici de animale Pentru extinderea experimentărilor pe loturi mari, la Lovera s-a construit o instalație semiindustrială, care să producă cantitățile necesare. Experiențele pe loturi mari de animale urmează să fie efectuate în Nigeria. Pe baza rezultatelor obținute se prevede construirea unei instalații industriale lîngă rafinăria de la Port Harconit, care se află în curs de construcție.

★

În S.U.A., Texas, s-a construit o nouă uzină de acid fosforic cu o capacitate de producție de 165 000 t/an, care va fi pusă în funcțiune în cursul acestui an. Inițial, s-a studiat posibilitatea modernizării și măririi unei instalații vechi existente, cu o capacitate de producție de 115 000 t/an. În urma calculelor efectuate s-a ajuns la concluzia că mărirea de la 115 000 la 165 000 t/an și modernizarea instalației existente necesită un efort de investiții echivalent cu cel al unei instalații noi, așa încît s-a renunțat la intenția inițială.

Prin punerea în funcțiune a noii instalații, cea veche va fi dezafectată.

★

Trustul italian Montecatini, în colaborare cu societatea americană Dorr-Oliver, au pus la punct un procedeu interesant pentru obținerea unor oxizi de fier de mare concentrație, folosind ca materie primă piritele sau alte minereuri de fier sărace. Alegerea acestei probleme a fost determinată de faptul că, în general, în țările puternic industrializate minereurile de fier bogate sînt în mare măsură epuizate, iar în Europa și în zona Mării Mediterane există zăcăminte suficiente de minereuri de fier sărace și în special de pirită, care pot fi valorificate în condiții economice pe linia obținerii fierului.

Prăjirea piritelor prin acest procedeu are loc în pat fluidizat într-un cuptor în care se injectează păcură care arde o dată cu procesul de oxidare a minereului. După prăjire, oxizii de fier rezultați sub formă granulată sînt concentrați printr-o separare magnetică. Căldura rezultată din reacția de prăjire și implicit din arderea combustibilului folosit este valorificată sub formă de energie electrică. Procedeul denumit fluo-solid este aplicat industrial într-o instalație de acid sulfuric care va prelucra 700 000 t/an pirite. Instalația este montată la Scarlino Folionica.

Cărți noi

FLOREA, GH. și ILIȘIU, D.

Montarea utilajelor tehnologice industriale. Editura tehnică, București, 1964, 867 p., 680 fig. și 211 tab., format 175×250 mm.

În această lucrare, consacrată montării diferitelor utilaje industriale se acordă un spațiu mare lucrărilor pregătitoare pentru montaj și măsurilor pentru desfășurarea operațiilor cu succes. Aceste măsuri sînt de primă importanță la montajul utilajelor grele și de dimensiuni mari. Ocupîndu-se în mod special de montarea rezervoarelor de mare capacitate: sferice, cilindrice și gazometre cilindrice verticale, autorii prezintă trei tehnologii diferite de asamblare, care corespund tehnicii celei mai noi. Pentru montarea utilajelor statice, coloane, schimbătoare de căldură etc. s-a consacrat unul dintre cele mai mari capitole din carte.

Montarea cuptoarelor constituie o preocupare specială, fiind bine prezentată montarea cuptoarelor rotative, precum și a celor tubulare verticale, des întîlnite în industria chimică. O atenție specială s-a acordat operațiilor de centrare (pentru primul tip de cuptoare) și probelor de funcționare.

Autorii s-au ocupat și de montarea conductelor tehnologice, diverselor tipuri de pompe, compresoarelor, care se întîlnesc în orice industrie chimică.

Cartea prezintă interes pentru cadrele tehnice care se ocupă cu montarea noilor obiective industriale ale industriei noastre chimice, pentru realizatorii stațiilor-pilot și proiectanții din sectorul chimic.

DĂSCĂLESCU, A.

Uscarea. Editura tehnică, București, 1964, 419 p., 392 fig. și 112 tab., format 175×250 mm.

În industria chimică, procesul de uscare a fost aplicat încă de la începuturile lui, fiind nelipsit în tehnologiile de fabricare a produselor solide. Dezvoltarea industriilor moderne a impus însă realizarea unor utilaje de mare productivitate și respectarea strictă a unor parametri tehnologici, factorii economici avînd un rol determinant. Aceasta a necesitat numeroase studii teoretice, care au dus la stabilirea principiilor științifice ce stau la baza fenomenului complex al uscării. Cunoașterea acestor aspecte teoretice este strict necesară pentru realizarea utilajelor și conducerea justă a procesului de uscare. Tocmai de aceea autorul consacră « Teoriei uscării » o jumătate din volumul lucrării.

Procesul de uscare are loc în filmul limită de la suprafața materialelor umede, fiind determinat de transferurile de masă și de căldură. Căutînd a cuprinde toate elementele folosite la un studiu aprofundat al uscării, autorul a abordat diverse domenii de chimie fizică și coloidală, de termodinamică și de fizică. Studiind proprietățile materialelor poroase, fenomenele la suprafața-limită și modurile diferite de legare a apei în materialele supuse uscării sînt expuse noțiunile de bază necesare pentru înțelegerea justă a fenomenelor ce au loc în cursul procesului. Totodată este acordată o atenție deosebită agentului purtător de căldură — aerul sau gazele de ardere — insistîndu-se asupra termodinamicii acestora. Un capitol special consacrat migrației umidității în materialele umede supuse uscării completează această primă parte a cărții. Autorul este preocupat permanent de terminologia corectă. În acest scop el explică fiecare termen adoptat și analizează critic termenii folosiți pînă acum, referindu-se deseori la terminologia de standarde. O contribuție meritoasă a sa este și aceea de a fi prezentat numeroase diagrame, din care să se desprindă influența fiecărui factor care intervine în procesul de uscare. Dintre multiplele diagrame cu aplicații practice trebuie scoasă în evidență diagrama Mollier a aerului umed, calculată în valori standard R.P.R. de către autor.

Partea a doua a cărții intitulată « Aplicațiile industriale ale uscării », cuprinde instalațiile moderne de uscare: uscătoarele rotative — asupra cărora se insistă mai mult — uscătoarele prin fluidizare, prin pulverizare, în suspensie etc. Sînt dezvoltate unele aspecte teoretice cu privire la modul în care decurge procesul, transmiterea căldurii etc., din care se desprind caracteristicile fiecărui procedeu, avantajele și aplicabilitatea sa în funcție de proprietățile materialului supus uscării. Dîndu-se formulele pentru calcularea parametrilor fundamentali în cazul fiecărui proces, se asigură un material deosebit de util pentru proiectanți. Exemplele de calcul, care completează datele teoretice sînt foarte bine venite, ușurînd munca celor ce folosesc aceste date. Descrierea utilajelor și a instalațiilor moderne de uscare se limitează la prezentarea elementelor specifice, fără a se opri asupra amănuntelor.

Un amplu capitol consacrat studiului tehnico-economic al unei instalații de uscare încheie această lucrare, deosebit de interesantă pentru proiectanții, cercetătorii și tehnologii preocupați de procese de uscare. Bogata bibliografie, de dată foarte recentă, completează materialul expus de autor și înlesnește efectuarea unor studii amănunțite în acest domeniu

Din lista cărților noi intrate în Biblioteca Centrului de documentare al industriei petrolului și chimiei

Tyvaert, P.	Protection des surfaces metalliques contre la corrosion	Publ. Estoup, Paris, 1961
Chapelle, J., Ketchian, S.	U.R.S.S. second producteur de pétrole du monde	Edition Technique, Paris, 1963
Zweig, G.	Analitical Methods for pesticides. Plant Growth Regulators and Food Additives, vol. I.	Academic Press, London, 1963
Sapiro, S. A., Sapiro, M. N.	Analiticeskaia himiia Chimia analitică	Gosudarstvennoe Izdatelstvo «Vîsşaia Skola», Moskva, 1963
* * *	Himiia redkih elementov Chimia elementelor rare	Izdatelstvo Leningradskovo Universiteta, Leningrad, 1964
* * *	Tehniceskie uslovia na metodî opredeleniia vrednîh vescestv vozduhe. Vîpusk III Condițiile tehnice pentru metodele de determinare a substanțelor nocive în aer	Izdatelstvo « Mediția » Moskva 1964.
Alekseeva, L. N.	Antibakterialnîe preparati proizvodnîe 5 — nitrofurana Preparate antibacteriene — derivați ai 5 — nitrofuranului	Izdatelstvo Akademii Nauk Latviiskoi SSR, Riga, 1963
Konovalov, O.M.	Poluprovodnikovîe materiali Materiale semiconductoare	Izdatelstvo Harkovskovo Universiteta, 1963
Charlot, G.	Les Reactions Chimiques dans les Solvents et les Sels Fondus	Gauthier Villars, Paris, 1963
Hurle, D. T. J.	Mechanisms of Growth of Metal Single Crystals from the Melt, vol 10, nr. 2	Pergamon Press, London, 1962
Marsden, C. Seferian, D.	Solvents Guide The Metallurgy of Welding	Cleaver-Hume Press, London, 1963 Chapman and Hall, London, 1962

REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei și al Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor din R.P.R. (C.N.I.T.). Redacția: București, str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78 și 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei petrolului și chimiei. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei petrolului și chimiei — Sectorul publicațiilor tehnice, telefon 14.72.10/176 Bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136—402—17 B.R.P.R. Filiala 30 Decembrie București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 5. Index 43 404. Taxele poștale plătite în numerar conform aprobării D.G.P.Tc. nr. 560/17 013/1964.

Tiparul executat la întreprinderea poligrafică « Arta grafică », Calea Șerban Vodă, nr. 133—135, București.

Către colaboratorii Revistei de Chimie

Prezentarea manuscriselor

Manuscrisele se vor înainta redacţiei în două exemplare bătute la maşină la două rînduri (31 rînduri × 65 bătăi = 2 000 semne pe pagină), pe o singură faţă a hîrtiei, cu paginile numerotate în continuare. Se vor evita, pe cît posibil, corecturi de mînă. Volumul textului de articol să nu depăşească 10 pagini bătute la maşină (fără figuri). Materialul pentru rubrica « Scurte comunicări » să nu depăşească două pagini scrise la maşină. Manuscrisele vor cuprinde:

1.1. Titlul lucrării, cît mai precis, din care să reiasă exact, concret şi complet, conţinutul lucrării.

1.2. Prenumele şi numele complet al autorilor.

1.3. Denumirea laboratorului sau a secţiei din institutul sau întreprinderea în care s-a efectuat lucrarea.

1.4. Textul lucrării.

1.4.1. Redactarea lucrării să fie simplă, concisă şi limpede, se vor evita repetări şi lungiri inutile cu material care nu este direct legat de subiect.

1.4.2. Structura articolului să fie astfel încît partea introductivă, de documentare, să fie distinctă de partea de contribuţie originală. Unde este cazul, această din urmă parte să fie subdivizată în: partea experimentală, interpretarea rezultatelor şi partea de discuţie.

1.4.2.1. Partea introductivă va cuprinde, în mod clar şi concis, expunerea generală a problemei atacate; se vor evita consideraţiile prea generale sau repetarea unor fapte cunoscute. Ca dimensiune, partea introductivă să reprezinte cel mult a patra parte din volumul total al lucrării.

1.4.2.2. Partea experimentală va cuprinde expunerea lucrărilor efectuate, în modul cel mai clar, simplu şi concis posibil. Se recomandă ca rezultatele experimentărilor să fie date sub formă fie de tabele, fie de diagrame, dar nu sub ambele forme.

1.4.2.3. Interpretarea sau discuţia rezultatelor lucrării se va face printr-o expunere purtată la un înalt nivel ştiinţific, ţinîndu-se seamă de lucrările literaturii de specialitate mondiale din acest domeniu.

1.4.2.4. Se recomandă ca la sfîrşitul articolului să se introducă dacă este posibil concluzii rezumative asupra lucrării prezentate.

1.4.3. Diagramele, figurile şi fotografiile vor fi desemnate « figuri ». Ele vor fi numerotate în continuare, cu cifre arabe, indicîndu-se la marginea manuscrisului, pentru fiecare figură, locul aproximativ unde trebuie să apară în text. Legendele figurilor se vor scrie pe o foaie separată. Referirile de figuri se vor face prin numere, nu cu cuvintele «mai sus» sau « mai jos ». Se recomandă ca numărul figurilor să fie cît mai redus posibil.

Figurile se vor desena pe foi separate, cît mai clar şi explicit, în mărime dublă decît urmează să apară tipărite. Fotografiile se vor preda sub formă de copii pozitive, şi nu clişee. Pe verso se vor indica titlul articolului şi numele autorului.

1.4.4. Tabelele vor fi numerotate în continuare cu cifre arabe. Fiecare tabelă va avea un titlu explicativ. Dimensiunile tabelelor trebuie să corespundă formatului revistei. Unităţile folosite trebuie specificate explicit. Referirile la tabele se vor face după numere (ca la figuri).

1.4.5. Formulele care pot fi culese la tipărire vor fi bătute la maşină în text; cele care nu se pot culege tipografic şi deci necesită clişee trebuie desenate pe foi separate, cît mai clar posibil, indicîndu-se în manuscris locul unde trebuie introdus clişeul respectiv. Referirile din text la formule se pot face prin numere romane scrise între paranteze rotunde.

1.4.6. Prescurtările şi unităţile de măsură se vor nota după STAS-urile în vigoare.

1.5. Indicaţiile bibliografice vor fi numerotate în continuare şi notate în text prin cifre corespunzătoare, în paranteze pătrate.

1.5.1. Citarea articolelor de revistă trebuie să cuprindă: numele tuturor autorilor cu iniţiala prenumelui (înaintea ultimului autor se va scrie: şi), titlul periodicului prescurtat (după « Chemical Abstracts »), numărul volumului (tomului), în cifre arabe, subliniat, numărul de ordine al numărului periodicului, anul apariţiei şi pagina la care începe, precedată de prescurtarea p.

În cazul cînd referinţa nu a fost citită în original, se va indica după ea şi revista de referate care a fost consultată.

1.5.2. Citarea textelor din cărţi sau tratate trebuie să cuprindă: numele tuturor autorilor cu iniţiala prenumelui, titlul cărţii, numărul ediţiei în cifre arabe, editura, numărul volumului (tomului) subliniat, localitatea unde a fost editată cartea, anul apariţiei, pagina (sau paginile) la care se face referirea, precedată de prescurtarea p.

1.5.3. Citarea patentelor trebuie să cuprindă: autorul sau firma, ţara şi numărul patentului, data şi revista de referate.

1.6. Un rezumat, de maximum 10—15 rînduri dactilografiate, al conţinutului lucrării, care va reflecta cît mai fidel, într-o formă concisă şi clară, acest conţinut, va fi predat pe o foaie separată.

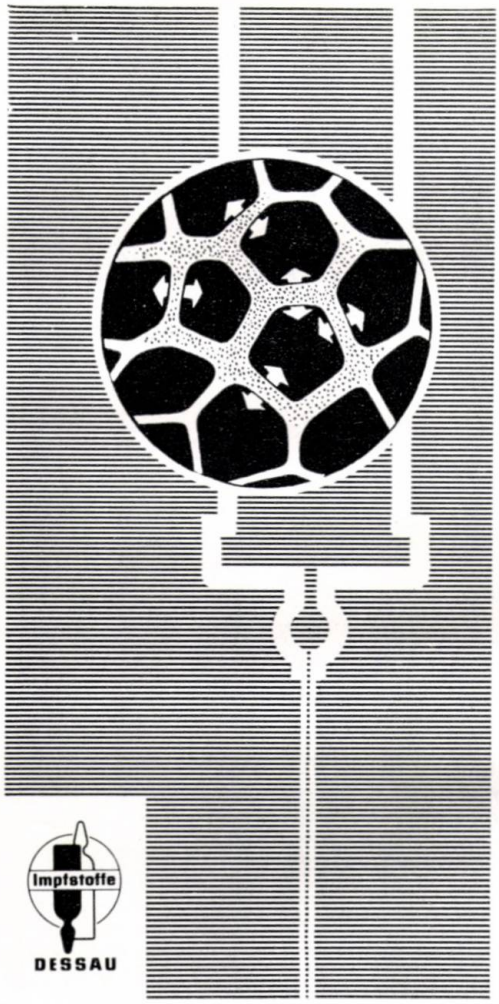
1.7. Numele, adresa şi numărul de telefon al autorului delegat să ducă discuţiile cu redacţia şi să semneze pentru « bun de tipar » vor fi indicate, de asemenea, pe o foaie separată.

★

Pentru modificări redacţionale esenţiale pe manuscrise redacţia va cere aprobarea autorilor. Aceştia vor primi, în orice caz, articolul lor, în formă culeasă pentru corecturi tipografice de « bun de tipar ». Aceste corecturi trebuie efectuate după STAS 1032—59 « Corecturi tipografice ». Autorii au dreptul să modifice numai greşeli tipografice sau erori; nu se va ţine seamă de modificări stilistice. Materialul corectat trebuie restituit redacţiei Revistei de Chimie în decurs de 24 ore.

Materialele destinate publicării vor fi trimise pe adresa: **Revista de Chimie,** str. **Ion Ghica,** nr. 3, **Bucureşti,** Raionul **T. Vladimirescu.**

MŰSZAKI KÖNYVTÁR DOKUMENTÁCIÓS OSZTÁLY 1983



HYLASE

(Hyaluronidase) „Dessau"
150 U.I. 300 U.I.

Pentru accelerarea resorbţiei prin mărirea permeabilităţii ţesuturilor la injecţii şi perfuzii

FORSCHUNGSINSTITUT FÜR IMPFSTOFFE
DESSAU
REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

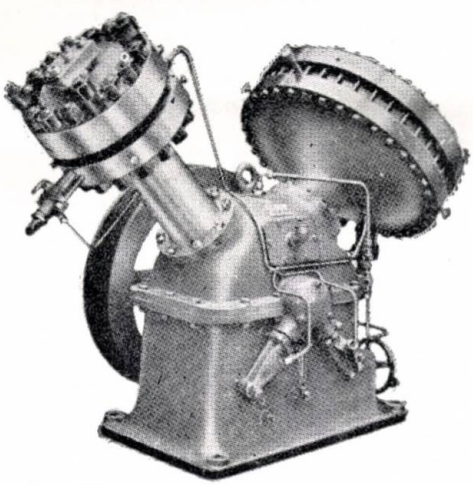
COMPRIMAREA GAZELOR FĂRĂ LUBRIFIANT

INDUSTRII CHIMICE

COMPRESOARE CU MEMBRANĂ
pentru toate gazele perfect pure, presiuni pînă la **2 000 kg/cm²**.

Modele în oţel inoxidabil, monel, titan etc., pentru **gaze corosive** cu cap independent pentru gaze **periculoase sau radioactive**

COMPRESOARE
şi
POMPE DE CIRCULAŢIE
cu membrană pentru orice gaz la toate presiunile



ENERGIE NUCLEARĂ

POMPE CU MEMBRANĂ
pentru orice lichide, toate presiunile,
cu debit fix sau reglabil în mers,
cu cap independent pentru lichide **periculoase sau radioactive.**

POMPE DOZATOARE
cu membrană la toate presiunile

PULSOMETRE CU MEMBRANĂ
amplitudine şi frecvenţă reglabile

CORBLIN

78 — 80 Boulevard Saint Marcel
Paris (5°), telefon 707 — 35 — 19
FRANCE
Telex 25905 Corblin Paris

Uzina MAI

Produse fitofarmaceutice

Heclotox 1,5% HCH
Heclotox 3% HCH
Duplitox (3% HCH + 3,5% DDT)
Concentrate emulsionabile
Diclordon sodic
Tiradin
Cartofin
Rozan
Antan
Rozitan

Insecticide soluții (BLC)

Detexan 3,5% DDT
Deparatox (1% HCH + 3,5% DDT)
Novitox
Detexan super
Deparatox super
Hortofor

Produse farmaceutice

Acid boric
Carbonat bazic de magneziu
Oxid de magneziu
Sulfat de bariu
Oxigen medicinal
Sublimat corosiv

Produse anorganice tehnice

Acid boric
Borax
Clorură de bariu cristalizată
Sulfat de bariu pastă
Sublimat corosiv
Carbonat bazic de magneziu
Oxid de magneziu

Săruri galvanice

Săruri pentru tratamente termice

Stabilizatori pentru materiale plastice

Sulfat tribazic de plumb
Săpun de plumb
Săpun de stearat de calciu
Borat de calciu
Ortosilicat de plumb

Produse antiincendiare

Praf unic special
Praf unic obișnuit
Ignifug textil
Pulvogen

Îngrășăminte mixte (pentru legume, pomi și fructe)

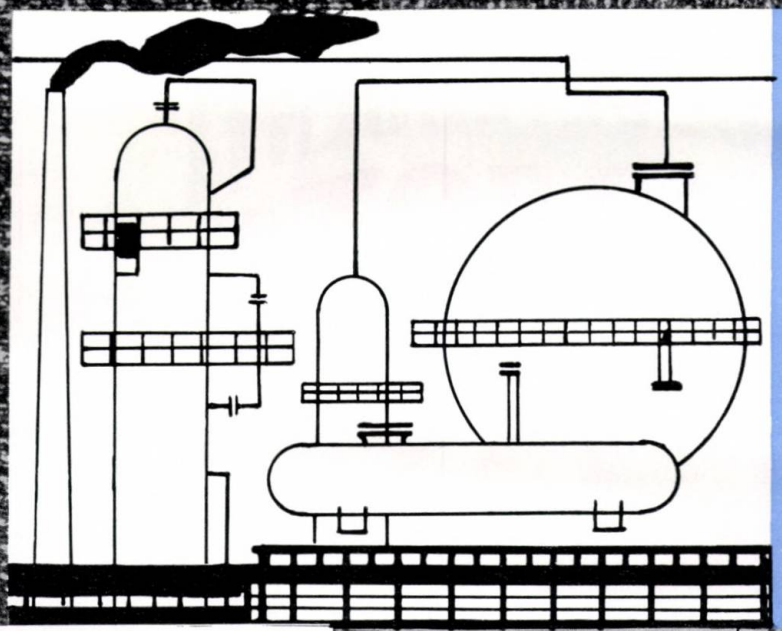
Argon pentru corpuri de iluminat și argon pentru sudură în atmosferă de gaz inert

Oxigen

UZINA „9 MAI"

BUCUREȘTI
Bd. ION ȘULEA
nr. 246 bis
TELEFON 21.20.80

Exceptional quality! Prompt delivery!



RUMANIAN
CHLORO-SODIUM
PRODUCTS

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

LIQUIDE CHLORINE
HYDROCLORIC ACID
CAUSTIC SODA
SODA ASH
SODIUM BICARBONATE
CHLORIDE OF LIME
CALCIUM CHLORIDE
SODIUM SILICATE VITROUS

Chimimport
BUCHAREST

STATE ENTERPRISE FOR FOREIGN TRADE
BD. REPUBLICII NO. 10 – TELEX NO. 215
P. O. BOX 525 – TELEPHONE: 16.06.36
CABLE ADDRESS: « CHIMIMPORT » BUCHAREST

UZINA DE DETERGENȚI PLOIEȘTI

produce și livrează:

NAFTENAȚI METALICI

sicativi de calitate superioară în următoarele sortimente:

- naftenat de mangan
- naftenat de plumb
- naftenat de cobalt
- soluție de naftenat de cobalt
- soluție de naftenat de cupru
- soluție de naftenat de calciu
- soluție de naftenat de zinc
- soluție de naftenat de fier

Se utilizează ca sicativi în industria lacurilor, a emailurilor, a vopselelor și a cernelurilor poligrafice.

Se livrează în bidoane de 20 l și în butoaie de 200 l.

Balanţe de precizie „OWA-LABOR"

Seria standardizată de tipuri 705–02 la 705–05

Această serie de tipuri s-a realizat în condiţiile unei standardizări maxime. Ea cuprinde patru tipuri cu caracteristici tehnice de măsurare diferite, ceea ce permite utilizarea acestor balanţe în diverse scopuri. Balanţele se pot folosi la determinarea unor greutăţi necunoscute şi la efectuarea unor cîntăriri comparative. Cîntăriri de precizie pînă la greutatea maximă de 200 g. Greutăţile se aplică în mod mecanic.
Marile avantaje ale acestor balanţe asigură o cîntărire rapidă şi exactă.

EXPORTATOR:

1165 1965

Deutsche Export- und Importgesellschaft Feinmechanik-Optik m.b.H.
Berlin C 2,
Schicklerstrasse 7

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

Vă rugăm să vizitaţi standul nostru din hala 15 în timpul Tîrgului jubiliar de la Leipzig între 28.II — 9.III.1965.

ABONAŢI-VĂ LA REVISTELE:

REVISTA DE CHIMIE
PETROL ŞI GAZE
CELULOZĂ ŞI HÎRTIE
MATERIALE PLASTICE

EDITATE DE

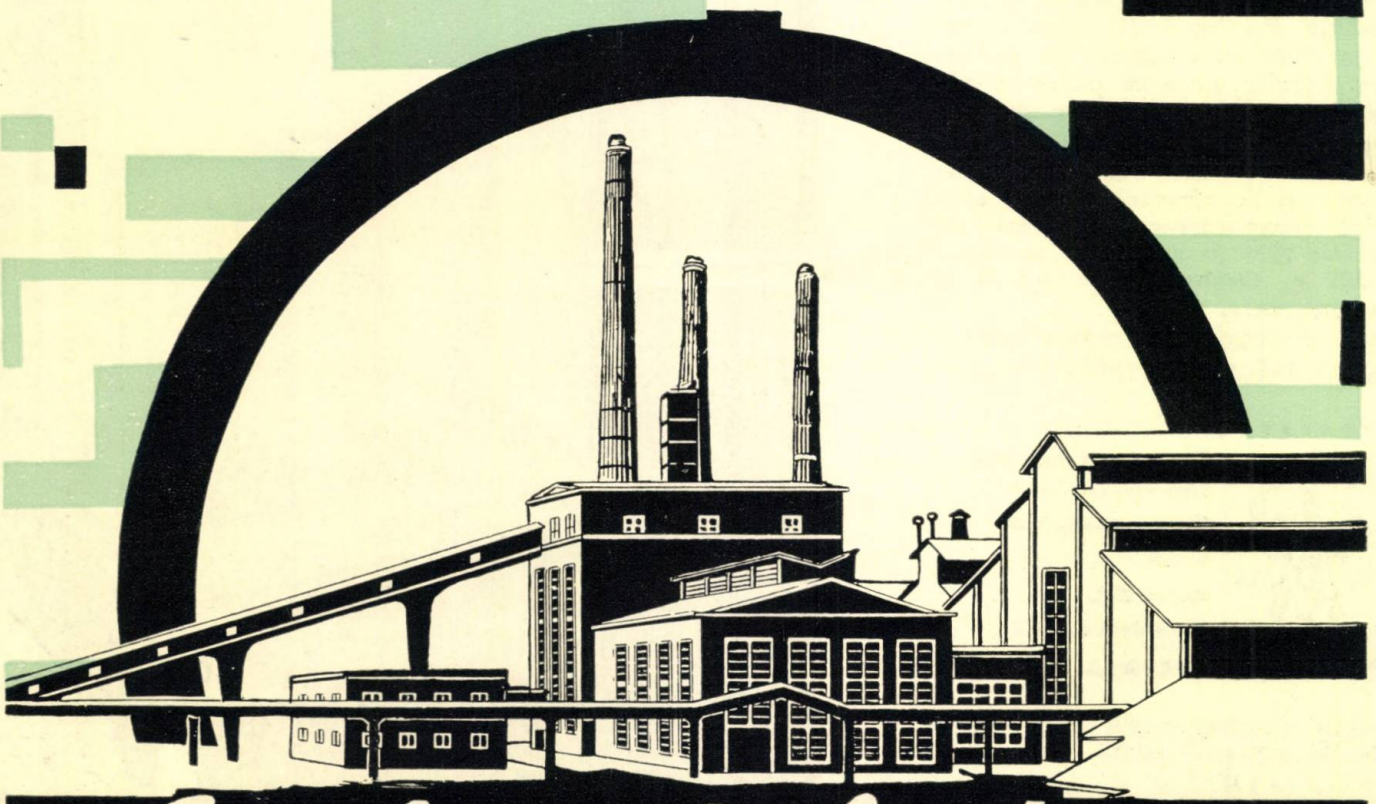
MINISTERUL INDUSTRIEI PETROLULUI ŞI CHIMIEI

CENTRUL DE DOCUMENTARE AL INDUSTRIEI PETROLULUI ŞI CHIMIEI — ÎN COLABORARE CU CONSILIUL NAŢIONAL AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.

Abonamentele se primesc pe adresa: Centrul de documentare al industriei petrolului şi chimiei, Bucureşti, bd. N. Bălcescu, nr. 16, Raionul 30 Decembrie, tel. 14.72.10/176, în contul de virament nr. 0136402-17, Filiala 30 Decembrie B.R.P.R.

COSTUL UNUI ABONAMENT ANUAL PENTRU INSTITUŢII ESTE:

REVISTA DE CHIMIE	LEI 160 (apariţie lunară)
PETROL ŞI GAZE	LEI 160 (apariţie lunară)
CELULOZĂ ŞI HÎRTIE	LEI 160 (apariţie lunară)
MATERIALE PLASTICE	LEI 150 (şase apariţii)



Combinatul chimic

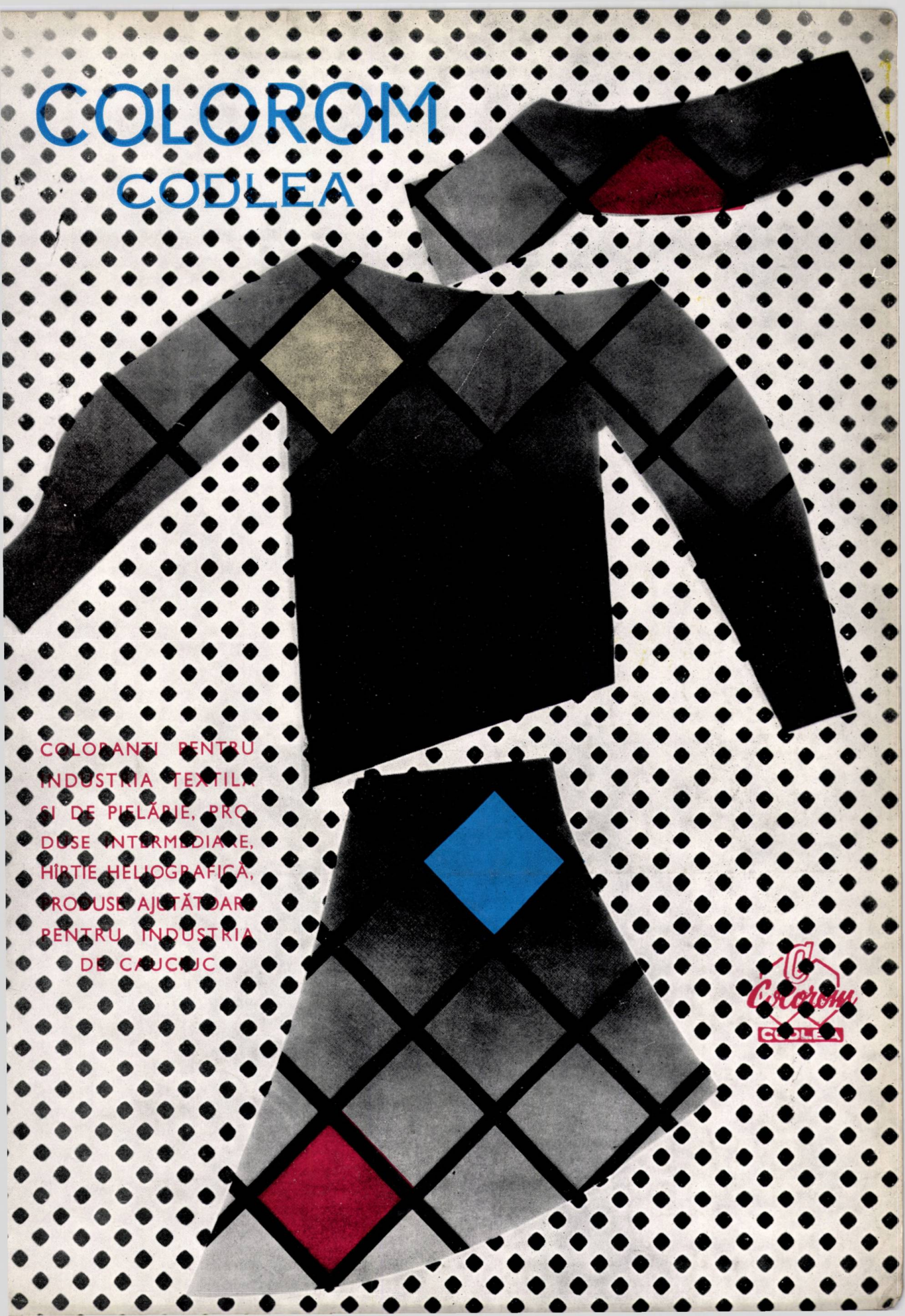
TÎRNĂVENI

Produce:

- Carbid
- Bicromat de sodiu
- Sodă caustică
- Hîrtie fotografică « Arfo » cu emulsie pe bază de BrAg
- Hipoclorit de sodiu
- Clorură de calciu calcinată și hidratată
- Acid sulfuric tip D
- Sulfat de aluminiu
- Alaun de amoniu tehnic și farmaceutic
- Sulfat de sodiu tehnic și farmaceutic
- Policlorură de vinil
- Plăci de faianță albe și colorate
- Vase de gresie antiacide
- Tuburi de canalizare din gresie
- Cărămizi antiacide
- Inele Raschig
- Plăci de pardoseală

COMBINATUL CHIMIC TÎRNĂVENI

COLOROM
CODLEA



COLORANȚI PENTRU INDUSTRIA TEXTILĂ ȘI DE PIELĂRIE, PRODUSE INTERMEDIARE, HÎRTIE HELIOGRAFICĂ, PRODUSE AJUTĂTOARE PENTRU INDUSTRIA DE CAUCIUC

COMBINATUL CHIMIC BORZEŞTI

B

DELIVERS:

INSECTICIDES

Tehnical: Detoxan® [1,1,1-Trichloro-2,2-di-(*p*-clorophenil)ethane].

Hexacloran® [1,2,3,4,5,6-Hexachlorocyclohexane].

Dusting powders: Detox 5®; Heclotox 1,5®; Declotox 3®;

Duplitox 3 + 5®.

AGRICULTURAL FUNGICIDES: Criptodin®

E 1446

REFERÁLVA

2

FEBRUARIE 1965
Vol. 16, p. 63—124
★
BUCUREȘTI
ROMANIA

REVISTA DE CHIMIE

UZINA DE DETERGENȚI PLOIEȘTI

produce și livrează:

NAFTENAȚI METALICI

sicativi de calitate superioară în următoarele sortimente:

- **naftenat de mangan**
- **naftenat de plumb**
- **naftenat de cobalt**
- **soluție de naftenat de cobalt**
- **soluție de naftenat de cupru**
- **soluție de naftenat de calciu**
- **soluție de naftenat de zinc**
- **soluție de naftenat de fier**

Se utilizează ca sicativi în industria lacurilor, a emailurilor, a vopselelor și a cernelurilor poligrafice.

Se livrează în bidoane de 20 l și în butoaie de 200 l.

MŰSZAKI KÖNYVTÁR

REVISTA DE CHIMIE

Cuprins

* * *	63—64	Realizările anului 1964, un imbold pentru noi succese în anul 1965
I. ZULTNER	65—69	Extracția concomitentă a zincului și plumbului prin procedeul furnal la Combinatul chimico-metalurgic Copșa-Mică
M. ESAYAN	70—75	Transpunerea la altă scară a operațiilor de amestecare prin agitare
N. BĂRBULESCU, M. LECA-MÎNECUȚĂ și GR. STĂNESCU	76—80	Deshidratarea diolilor derivați de la 2,3-ciclohexano-biciclo-(3,3,1)-nonan
I. MOLDOVAN, M. MAN și A. NECIU	81—83	Unele aspecte privind obținerea îngrășămintelor de tip polifosfați de amoniu din acid superfosforic
V. PURICE	84—88	Fermentația metanică a nămolului din apele reziduale în cadrul stației de epurare a Fabricii de antibiotice-Iași
A. SPILIADIS, E. BĂDIC și R. NEAGOE	89—93	Prepararea 6-metoxi-2-aminobenztiazolului
E. PALIBRODA și TR. FODOR	94—96	Electrolizor de laborator cu încărcare mare de curent
I. HORESCU	96—97	Gazometru de laborator R_1 cu înregistrarea automată a debitelor
I. CIOLAN și A. CORNILESCU	98—100	Purificarea carbonatului de etilenă prin cristalizare continuă
M. BARBUL, C. BEȘCHEA și A. POP	101—103	Determinarea la nivel de părți pe milion a hidrocarburilor C_2-C_5 în aer, hidrogen și gaz metan

SCURTE COMUNICĂRI

R. VASILIEV, J. FRUCHTER și M. JECU	104—105	O nouă metodă de dozare a clorhidratului de metadon

CRONICĂ

106—110

PROTECȚIA MUNCII

110—111

DOCUMENTARE

111—120

INFORMAȚII ECONOMICE

121—123

CĂRȚI NOI

123—124

COMITETUL DE REDACȚIE

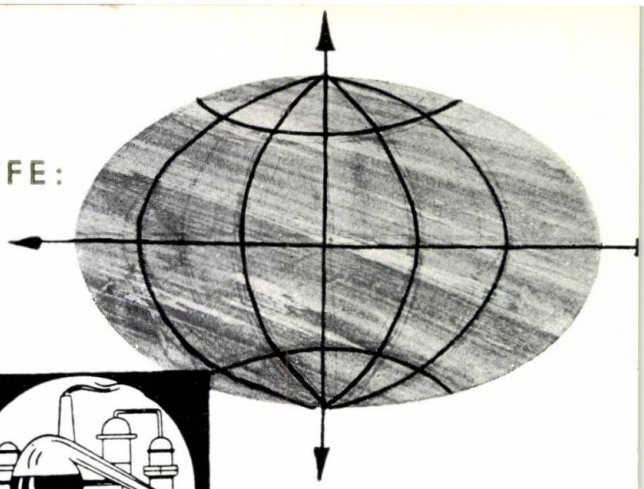
Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. ing. **E. Bratu**, membru corespondent al Academiei R.P.R., Laureat al Premiului de Stat, ing. **A. Diaconescu**, acad. prof. dr. **C. Drăgulescu**, ing. **D. Goidea**, acad. prof. dr. ing. **C.D. Nenițescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **I. V. Nicolescu**, acad. prof. dr. ing. **Cr. Simionescu**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin**, ing. **I. Velea**, prof. dr. ing. **M. Zapan**.

Fotografia de pe coperta I reprezintă Combinatul de îngrășăminte cu azot — Piatra-Neamț

Our frontcover shows the N-fertilizer Combine Piatra-Neamț

Химический комбинат Пятра Нямц

HOCHWERTIGE RUMÄNISCHE FARBSTOFFE:



- Direkt-Farbstoffe
- Direkt-lichtechte Farbstoffe
- Säure-Farbstoffe
- Schwefel-Farbstoffe
- Azonaphtol-Farbstoffe
- Induline

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

Für die Textilindustrie
Für die Lederindustrie
Für die Papierindustrie

Allein-Exporteur von Rumänien:

CHIMIMPORT – BUKAREST

Bd. Republicii, 10 — Postfach 525
Telex 215 — Telefon 16.06.36
Telegrammadresse: CHIMIMPORT BUCUREȘTI

Chimimport
BUCUREȘTI

Contents

* * *,

The 1964 achievements — a stimulus for new successes in 1965 63

I. ZULTNER,

The simultaneous extraction of zinc and lead by the furnace process at the Chemical-metallurgical Works from Copşa-Mică 65

M. ESAYAN

The scale transposition of stirring mixing operations 70

N. BĂRBULESCU, M. LECA-MĂNECUŢĂ and Gr. STĂNESCU

The dehydration of diols derived from 2,3-cyclohexano-bicyclo-[3,3,1]-nonan 76

I. MOLDOVAN, M. MAN and A. NECIU

Some aspects concerning the obtention of fertilizers of the ammonium polyphosphate type from superphosphoric acid 81

V. PURICE,

The methane fermentation of the residual water sludge in the cleaning station of the Iaşi Antibiotics Factory 84

A. SPILIADIS, E. BĂDIC and R. NEAGOE,

The study of the preparation of 6-metoxi-2-aminobenzthiazol 89

E. PALIBRODA and Tr. FODOR

A laboratory electrolyser with high current charge 94

I. HORESCU

Laboratory R_1 gas meters with automatic flow recording 96

M. BARBUL, C. BEŞCHEA and A. POP

The determination of C_2-C_5 hydrocarbons in air, hydrogen and methane gas at p.p.m. level 101

BRIEF NEWS

R. VASILIEV, J. FRUCHTER and M. JECU

A new determination method of Metadon hydrochloride 104

H. BERAL, B. WERMESCHER, L. MUREA, E. CUCIUREANU and M. MADGEARU,

A methodic study concerning the amperometric determination using cerium sulphate as a titration agent with special application to prometasine 105

CHRONICLE 106
LABOUR PROTECTION..... 110
DOCUMENTATION 111
ECONOMIC NEWS 121
NEW BOOKS 123

M. Esayan: **The scale transposition of stirring mixing operations.**

The paper deals with the transposition to another scale of stirring operations. Systematizing the different and apparently contradictory aspects of this problem in the relevant literature, the author points out that the application of the similitude principle in the strict sense of the term being not possible in the case of stirring it is therefore necessary to resort to the extrapolation principle.
The impossibility of deducing some general scale equations is then demonstrated and the extrapolation rules specific to the different processes likable to occur in the stirring systems (heat and mass transfer processes, etc.) are deduced.

Rev. Chim. **16**, 2, p. 70
D.C. 542.61 : 530.17

N. Bărbulescu, M. Leca-Mănecuţă and Gr. Stănescu: **The dehydration of diols derived from 2,3-cyclohexano-bicyclo-[3,3,1]-nonan.**

The conditions as well as the reduction mechanism of carbonyl groups of some tricyclic cetols resulting from the condensation between aldehydes and cyclohexanone are studied. Condensated cyclic hydrocarbons are obtained. This work which represents an original contribution to the organic synthesis problem improves the knowledge of this hydrocarbon series. At the same time it solves a theoretical problem relating to the diketonic condensation and cetol dehydration reactions. The modern investigation methods used, namely the I.R. and U.V. spectral analysis ensure the accuracy of the interpretations.

Rev. Chim. **16**, 2, p. 76
D.C. 661.715.6.542.953 : 542.936

I. Moldovan, M. Man and A. Neciu: **Some aspects concerning the obtention of fertilizers of the ammonium polyphosphate type from superphosphoric acid.**

The obtention conditions of ammonium polyphosphates from superphosphoric acid — by solvent extraction — and gaseous ammonia have been studied.
Several types of polyphosphates with a variable active substance content ranging from 73.8 to 81.5% may be manufactured according to the P_2O_5 content of superphosphoric acid and the ammoniation degree.
The product obtained from the acid containing 72% P_2O_5 behaved satisfactorily when stored at a relation moisture of 85%.

Rev. Chim. **16**, 2, p. 81
D.C. 661.635.2

V. Purice: **The methane fermentation of the residual water sludge in the cleaning station of the Iaşi Antibiotics Factory.**

The ways and means used to obtain the methane gas from sludge fermentation at the Iaşi Antibiotics Factory are described. The anaerobic fermentation of sludge as a means of processing the suspensions from the primary and secondary decantation is considered advantageous in view of the large quantity of combustible gases which may be used as additions to the power resources required by the cleaning station and for heating the methane tank furthermore representing an effective residual water purification system.
Sludge digestion is performed for conditioning purposes before its removal. The fermented sludge is spread over special drying beds and the water is drained. The dry sludge may be used as a valuable fertilizer or mixed with other agricultural fertilizers.

Rev. Chim. **16**, 2, p. 84
D.C. 628.54 : 577.15 : 547.211 : 631.8

E. Palibroda and Tr. Fodor: **A laboratory electrolyser with high current charge.**

The constructive and working principles of a laboratory electrolyser with current charges up to 2 A/sq cm in a solution volume of 150 cu cm are presented.
The electrolyser may provide 30 l/h hydrogen and 15 l/h oxygen at a 99.9% gas purity and maximum current fluctuations below 0.6% at maximum current charging. The experiments carried out revealed the stability of this electrolyser during operation.

Rev. Chim. **16**, 2, p. 94
D.C. 621.357.12.001.5

M. Barbul, C. Beşchea and A. Pop: **The determination of C_2-C_5 hydrocarbons in air, hydrogen and methane gas at p.p.m. level.**

The characteristics and way of working of a device for the concentration of gas impurities before the analysis by gas-liquid distribution chromatography are established. The method described allows to determine the C_2-C_5 hydrocarbons in hydrogen, air and methane gas at concentrations below 0.1 p.p.m. The maximum relative error for the determinations within the concentration range of 0.1 — 1 p.p.m. is $\pm$ 25%.

Rev. Chim. **16**, 2, p. 101
D.C. 545.844.001.5:547.211.024.04

I. Horescu: **Laboratory R_1 gas meters with automatic flow recording.**

The scheme of a laboratory gas meter utilizable in a wide range of processes has been worked out. The gas meter is easy to build and calibrate, working with or without automatic flow recording. It consists of a cylinder having at the top a regulating valve and an original system of introducing the liquid under constant pressure. At the bottom there is the tap for liquid flowing and gas admission. The gas meter allows the adaptation of electric, optic, magnetic and mechanical devices for graphic recording. The mechanical device is described as being the most accessible.

Rev. Chim. **16**, 2, p. 96
D.C. 66.076.2.001.5

Содержание

* * *,

Результаты 1964 года — стимул новых достижений в 1965 году 63

И. ЗУЛТНЕР,

Одновременное извлечение цинка и свинца в печи на химико-металлургическом комбинате Копша Мика 65

М. ЭСАЯН,

Изменение масштаба операций по смешиванию взбалтыванием .. 70

Н. БЭРБУЛЕСКУ, М. ЛЕКА-МЭНЕКУЦЭ и Г. СТАНЕСКУ,

Обезвоживание диолов, производных 2,3 -циклогексан-бицикло-[3,3,1]-нонана 76

И. МОЛДОВАН, М. МАН и А. НЕЧУ,

Ряд аспектов получения удобрений типа аммониевых полифосфатов из суперфосфорной кислоты 81

В. ПУРИЧЕ,

Метановое брожжение шлама в сточных водах на водоочистительной установке Ясской фабрики антибиотиков 84

А. СПИЛИАДИС, Е. БЭДИК и Р. НЯГОЕ,

Приготовление 6-метокси-2-аминобензтиазола 89

Е. ПАЛИБРОДА и Т. ФОДОР,

Лабораторный электролизер с большой токовой нагрузкой .. 94

И. ХОРЕСКУ,

Лабораторный газгольдер R_I с автоматической регистрацией расхода 96

И. ЧОЛАН и А. КОРНИЛЕСКУ,

Очистка карбоната этилена непрерывной кристаллизацией .. 98

М. БАРБУЛ, К. БЕШКЯ и А. ПОП,

Определение миллионных долей углеводородов C_2—C_5 в воздухе, водороде и природном газе .. 101

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Р. ВАСИЛЬЕВ, Ж. ФРУХТЕР и М. ЖЕКУ,

Новый метод определения хлоргидрата метадона 104

Х. БЕРАЛ, Б. ВЕРМЕШЕР, Л. МУРЯ, Е. ЧУКУРЯНУ и Н. МАДЖАРУ,

Методологическое исследование амперометрического анализа с использованием в качестве титрующего агента сульфата церия, применительно к определению прометазина 105

ХРОНИКА 106

ОХРАНА ТРУДА 110

ДОКУМЕНТАЦИЯ 111

ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИИ 121

НОВЫЕ КНИГИ 123

М. Эсаян: **Изменение масштаба операций по смешиванию взбалтыванием.**

В работе рассматривается изменение масштаба связанных с взбалтыванием операций. Систематизируя различные и видимо противоречивые аспекты данных, опубликованных в специальной литературе по этому вопросу, показано, что в случаях взбалтывания, применение принципа тождественности в строгом смысле этого слова не является возможным, вследствие чего необходимо прибегать к принципу экстраполирования.
Далее доказывается невозможность вывода общих масштабных уравнений, причем выводятся правила экстраполирования, специфичные для различных процессов, возникающих в взбалтываемых системах (процессы теплопередачи, массопередачи и др.).

Rev. Chim. **16**, 2. p. 70
Д. К. 549. 61: 530. 17

Н. Бэрбулеску, М. Лека-Мынекуцэ и Г. Стэнеску: **Обзвоживание диолов производных 2,3-циклогексанобицикло- (3,3,1)-нонана.**

Излагаются условия и механизм восстановления карбонильных групп некоторых трициклических кетолов, полученных конденсацией альдегидов с циклогексаноном. По этому способу получаются циклические конденсированные углеводороды.
Работа представляет собой оригинальный вклад в органический синтез; она расширяет знания о вышеуказанных углеводородах. Вместе с тем разъясняется теоретический вопрос дикетонной конденсации и обезвоживания кетолов.

Rev Chim. **16**, 2, p. 76
Д. К. 661. 715. 6: 542. 953: 542. 936

И. Молдован, М. Ман и А. Нечу: **Ряд аспектов получения удобрений типа аммониевых полифосфатов из суперфосфорной кислоты.**

Изучены условия получения аммониевых полифосфатов из суперфосфорной кислоты — посредством эстрагирования растворителями — и газообразного аммиака.
В зависимости от содержания P_2O_5 в суперфосфорной кислоте и степени аммонизации, представляется возможным получить различные типы полифосфатов с различным содержанием активного вещества, колеблющимся в пределах от 73,8 до 81,5.
При хранении продукта, полученного из кислоты с содержанием 72% P_2O_5 в условиях 85% относительной влажности, получены удовлетворительные результаты.

Rev. Chim. **16**, 2, p. 81
Д. К. 661. 635. 2

В. Пуриче: **Метановое брожжение шлама в сточных водах на водоочистительной установке Ясской фабрики антибиотиков.**

В работе описываются способ и применяемые методы для получения газа метана при брожжении шлама на Ясской фабрике антибиотиков. Способ анаэробного брожжения шлама, как средство обработки взвесей получаемых в результате первичного и вторичного отстаивания имеет то преимущество, что в результате получается значительное количество горючего газа, который может быть использован как дополнительный энергетический источник, необходимый водоочистительной станции, а также для подогрева резервуара для метана, одновременно являясь эффективным средством очистки сточных вод.
Брожжение шлама проводится для кондиционирования перед сбрасыванием. Переброженный шлам отлагается в специальных установках для сушки, а шламовая вода дренируется. Высушенный шлам может быть использован в качестве весьма ценного удобрения или же смешан с другими сельскохозяйственными удобрениями.

Rev. Chim. **16**, 2, p. 84
Д. К. 628. 54: 577. 15: 547. 211: 631. 8

Е. Палиброда и П. Фодор: **Лабораторный электролизер с большой токовой нагрузкой.**

В статье описываются принципы конструкции и работы лабораторного электролизера с плотностью тока до 2 а /см^2, в 150 мл раствора.
Электролизер может обеспечить получение 30 л/ч водорода и 15 л/ч кислорода чистотой в 99,9 % с максимальными колебаниями тока менее 0,6 % при максимальной зарядке током. Проведенные испытания подтвердили устойчивость электролизера во время работы.

Rev. Chim. **16**, 2, p. 94
Д. К. 621. 357. 12. 001. 5

М. Барбул, К. Бешкя и А. Поп: **Определение миллионных долей углеводородов C_2—C_5 в воздухе, водороде и в природном газе.**

В работе устанавливаются характеристики и способ работы с применением приспособления для концентрации примесей в газах перед анализом, посредством распределительной хроматографии газ-жидкость.
При помощи описанного метода представляется возможным определение углеводородов C_2—C_5 в водороде, воздухе, и метане в концентрациях менее 0,1 ч/млн. В пределах концентрации 0,1—1 ч/млн относительная погрешность определений не превышает ± 25%.

Rev. Chim. **16**, 2, p. 101
Д. К. 545. 844. 001. 5: 547. 211. 024. 04

И. Хореску: **Лабораторный газгольдер R_I с автоматической регистрацией расхода.**

Разработана схема лабораторного газгольдера, который может быть использован для целого ряда процессов. Газгольдер отличается несложной конструкцией и калибровкой, причем он может работать с автоматической регистрацией расхода или без таковой. Газгольдер может быть применен для электрической, оптической, магнитной и механической регистрации. Автор дает описание несложного механического способа.

Rev. Chim. **16**, 2, p. 96
Д. К. 66. 076. 2. 001. 5

Inhalt

* * *

Die Errungenschaften des Jahres 1964 — ein Ansporn für neue Erfolge im Jahre 1965 63

I. ZULTNER

Die gleichzeitige Extraktion von Zink und Blei durch das Hochofenverfahren im chemisch-metallurgischen Werk Copşa-Mică 65

M. ESAYAN

Die Masstab-Einstellung der Mischvorgänge durch Rühren 70

N. BĂRBULESCU, M. LECA-MĂNECUŢĂ und Gr. STĂNESCU

Die Dehydratierung der vom 2,3-Cyclohexan-bicyclo-[3,3,1]-nonan abgeleiteten Diole 76

I. MOLDOVAN, M. MAN und A. NECIU

Einige Aspekte der Herstellung von Düngemitteln auf Basis von Ammonium-Polyphosphaten aus Superphosphorsäure .. 81

V. PURICE

Die Methan-Gärung des Abwasser-Schlammes in der Abwasserreinigungsanlage der Antibiotika-Fabrik in Iaşi 84

A. SPILIADIS, E. BĂDIC und R. NEAGOE

Das Studium der Herstellung vom 6-Methoxy-Aminobenzthiazol 89

E. PALIBRODA, und Tr. FODOR

Labor-Elektrolysenzelle mit hoher Stromdichte 94

I. HORESCU

Labor-Gasmesser R_1 mit automatischer Registrierung der Durchflussmenge 96

M. BARBUL, C. BEŞCHEA und A. POP

Die Bestimmung kleinster Mengen (p.p.m.) von Kohlenwasserstoffen C_2-C_5 in der Luft, im Wasserstoff und Methan .. 101

KURZBERICHTE

R. VASILIEV, J. FRUCHTER und M. JECU

Eine neue Bestimmungsmethode für Metadon-Chlorhydrat 104

H. BERAL, B. WERMESCHER, L. MUREA E. CUCIUREANU und M. MADGEARU,

Ein methodisches Studium der amperometrischen Bestimmung mit Cersulfat als Titriermittel, Anwendung bei der Bestimmung von Prometazin 105

CHRONIK 106
ARBEITSSCHUTZ 110
DOKUMENTIERUNG 111
WIRTSCHAFTLICHE INFORMATIONEN 121
NEUE BÜCHER 123

M. Esayan: **Die Masstab-Einstellung der Mischvorgänge durch Rühren.**

Die Arbeit umfasst das Problem der Masstab-Einstellung von Mischvorgängen. Nach Systematisierung der verschiedenen, scheinbar widerspruchsvollen Aspekte der Literaturangaben zu dieser Frage, zeigt der Verfasser, dass im Falle des Rührens, die genaue Anwendung des Ähnlichkeitsprinzips nicht möglich ist und man sich an das Extrapolationsprinzip wenden muss.
Des weiteren wird die Unmöglichkeit der Ableitung von allgemeinen Masstabsgleichungen bewiesen und die spezifischen Extrapolationsregeln für die verschiedenen Vorgänge in Rührsystemen (Wärmeübertragung, Massenübertragung u.s.w.) abgeleitet.

Rev. Chim. **16**, 2, S. 70
D.K. 542.61 : 530.17

N. Bărbulescu, M. Leca-Mănecuţă und Gr. Stănescu: **Die Dehydratierung der vom 2,3-Cyclohexan-bicyclo-[3,3,1]-nonan abgeleiteten Diole.**

Es werden die Bedingungen und der Mechanismus der Reduktion von Carbonylgruppen gewisser tricyclischer Cetole, die bei der Kondensation von Aldehyden mit Cyclohexanon anfallen, dargelegt. Auf diese Weise wurden kondensierte cyclische Kohlenwasserstoffe erhalten. Die Arbeit stellt einen originellen Beitrag zur organischen Synthese dar, indem sie die Kenntnisse auf dem Gebiet der obenangeführten Kohlenwasserstoffe erweitert. Desgleichen wird ein theoretisches Problem im Falle der diketonischen Kondensation und Dehydratierung der Cetole geklärt.

Rev. Chim. **16**, 2, S. 76
D.K. 661.715.6.542.953 : 542.936

I. Moldovan, M. Man und A. Neciu: **Einige Aspekte der Herstellung von Düngemitteln auf Basis von Ammonium-Polyphosphaten aus Superphosphorsäure.**

Es wurden die Herstellungsbedingungen der Ammoniumpolyphosphate aus Superphosphorsäure — durch Lösungsmittelextraktion — und gasförmigem Ammoniak untersucht.
In Abhängigkeit vom P_2O_5-Gehalt der Superphosphorsäure und vom Ammonisierungsgrad können verschiedene Typen von Polyphosphaten mit einem Aktivsubstanz-Gehalt von 73,8—81,5% erhalten werden.
Das aus der Säure mit 72% P_2O_5 erhaltene Produkt wies ein zufriedenstellendes Verhalten beim Lagern in einer Atmosphäre von 85%-iger relativer Feuchtigkeit auf.

Rev. Chim. **16**, 2, S. 81
D.K. 661.635.2

V. Purice: **Die Methan-Gärung des Abwasser-Schlammes in der Abwasserreinigungsanlage der Antibiotika-Fabrik in Iaşi.**

Im Artikel sind die Methoden zur Erzeugung von Methangas durch die Schlamm-Gärung in der Antibiotika-Fabrik Iaşi dargelegt.
Die anaërobe Gärung des Schlammes als Mittel zur Verarbeitung der Suspensionen aus der ersten und zweiten Abklärungsstufe ist ein vorteilhaftes Verfahren, da es eine grosse Menge von Gasbrennstoff liefert der als Zusatz zu der notwendigen Energiequelle der Abwasserreinigungsanlage dient und gleichzeitig ein wirksames Verfahren der Abwasserreinigung darstellt.
Der gegärte Schlamm wird auf spezielle Trocknungsflächen gebracht und das abgetrennte Wasser dräniert. Der trockene Schlamm kann als Düngemittel oder im Gemisch mit anderen Düngemitteln in der Landwirtschaft verwendet werden.

Rev. Chim. **16**, 2, S. 84
D.K. 628.54: 577.15: 547.211 : 631.8

E. Palibroda und Tr. Fodor: **Labor-Elektrolysenzelle mit hoher Stromdichte.**

Im Artikel wird das Bau- und Arbeitsprinzip einer Labor-Elektrolysenzelle mit Stromdichten bis 2 A/cm² in einem Lösungsvolumen von 150 cm³ beschrieben.
Die Zelle hat eine Leistung von 30 Liter/Std Wasserstoff und 15 Liter/Std Sauerstoff mit einem Reinheitsgrad von 99,9% und maximalen Stromschwankungen von 0,6% bei höchster Stromladung. Die durchgeführten Versuche zeigten, dass die Zelle stabil arbeitet.

Rev. Chim. **16**, 2, S. 94
D.K. 621.357.12.001.5

M. Barbul, C. Beşchea und A. Pop: **Die Bestimmung kleinster Mengen (p.p.m.) von Kohlenwasserstoffen C_2-C_5 in der Luft, im Wasserstoff und Methan.**

Es werden die Charakteristiken und der Arbeitsgang mit einer Vorrichtung zur Konzentrierung der Verunreinigungen in Gasen vor der Bestimmung durch Verteilungschromatographie Gas-flüssig dargelegt. Mit der beschriebenen Methode können die Kohlenwasserstoffe C_2-C_5 in Wasserstoff, Luft und Methan in Konzentrationen von weniger als 0,1 p.p.m. bestimmt werden. Der relative Fehler bei Bestimmungen zwischen 0,1 und 1 p.p.m. beträgt maximum ± 25%.

Rev. Chim. **16**, 2, S. 101
D.K. 545.844.001.5 : 547.211.024.04

I. Horescu: **Labor-Gasmesser R_1 mit automatischer Registrierung der Durchflussmenge.**

Es wurde das Schema eines Labor-Gasmessers ausgearbeitet, der leicht konstruierbar und eichbar ist und für eine ganze Reihe von Prozessen — in einer Ausführung mit oder ohne automatischer Registrierung der Durchflussmengen — anwendbar ist.
Der Gasmesser kann mit elektrischer, optischer, magnetischer und mechanischer Registrierung arbeiten. Es wurde das mechanische Verfahren als besonders zugänglich beschrieben.

Rev. Chim. **16**, 2, S. 96
D.K. 66.076.2.001.5

Sommaire

* * *,

Les réalisations de l'année 1964 — un stimulant pour des nouveaux succés en 1965 63

I. ZULTNER,

Extraction simultanée du zinc et du plomb par le procédé du four à cuve à l'Usine chimique-métallurgique de Copşa-Mică 65

M. ESAYAN

Transposition à une autre échelle des opérations de mélange par agitation 70

N. BĂRBULESCU, M. LECA-MĂNECUŢĂ et Gr. STĂNESCU

La déhydratation des diols dérivés du 2,3-cyclohexano-dicyclo-[3,3,1]-nonane 76

I. MOLDOVAN, M. MAN et A. NECIU

Quelques aspects de l'obtention des engrais du type polyphosphate d'ammonium à partir de l'acide superphosphorique 81

V. PURICE

Fermentation méthanique des boues des eaux résiduaires à la station d'épuration de la Fabrique d'Antibiotiques de Jassy 84

A. SPILIADIS, E. BĂDIC et R. NEAGOE,

Etude de la préparation du 6-méthoxy-2-aminobenzothiazole 89

E. PALIBRODA et Tr. FODOR

Electrolyseur de laboratoire à haute densité de courant 94

I. HORESCU

Gazomètre de laboratoire R_1 à enregistrement automatique des débits..... 96

M. BARBUL, C. BEŞCHEA et A. POP

Détermination, de l'ordre de parties par million, des hydrocarbures de C_2 à C_5 dans l'air, l'hydrogène et le méthane 101

BRÈVES COMMUNICATIONS

R. VASILIEV, J. FRUCHTER et M. JECU

Nouvelle méthode de dosage du chlorhydrate de Metadon 104

H. BERAL, B. WERMESCHER, L. MUREA, E. CUCIUREANU et M. MADGEARU

Etude systématique du dosage ampérométrique en utilisant comme agent de titration le sulfate de cérium, avec application au dosage de la prometazine 105

CHRONIQUE 105
SÉCURITÉ DU TRAVAIL..... 110
DOCUMENTATION 111
INFORMATIONS ÉCONOMIQUES 121
LIVRES NOUVEAUX 123

M. Esayan : **Transposition à une autre échelle des opérations de mélange par agitation.**

Ce travail traite de la transposition à une autre échelle des opérations d'agitation. En systématisant les aspects divers et contradictoires, en apparence, des informations existant dans la littérature de spécialité sur ce sujet, on montre que dans le cas de l'agitation, l'application du principe de la similitude dans le sens propre du mot n'est pas possible et que l'on doit faire appel au principe de l'extrapolation. On démontre ensuite qu'il est impossible de déduire des équations d'ordre général et l'on déduit les règles d'extrapolation spécifique aux différents processus qui peuvent avoir lieu dans des systèmes d'agitation (processus de transfert de chaleur, de transfert de masse etc.).

Rev. Chim. **16**, 2, p. 70
C.D. 542.61 : 530.17

N. Bărbulescu, M. Leca-Mănecuţă et Gr. Stănescu : **La déhydratation des diols derivés du 2,3-cyclohexano-dicyclo-[3,3,1]-nonane.**

Par réduction du groupement carbonyle des cétols tricycliques (I) résultant de la condensation dicétonique des aldéhydes avec la cyclohéxanone, il se forme des diols tricycliques (II).
Lorsqu'on effectue la déhydratation de ces diols, on obtient soit des alcools insaturés (IV) soit, dans des conditions plus énergiques, deux hydrocarbures.
En fonction du diol soumis à la déhydratation il se produit une annelation angulaire ou linéaire. Ainsi le 2,3-cyclohéxano, 4-méthyl-dicyclo-[3,3,1]-nonanediol-2,9 (II A) conduit à l'hydrocarbure saturé (V A) et à l'hydrocarbure aromatique (VI A).
Le diol 2,3-cyclohéxanodicyclo-[3,3,1]-nonanediol-2,9 (II B) conduit, dans les mêmes conditions, par annelation linéaire à l'hydrocarbure saturé (X) et à l'hydrocarbure aromatique (X).
On explique le comportement différent de ces deux diols par suite de l'influence du radical méthyle de la position 9.

Rev. Chim. **16**, 2, p. 76
C.D. 661.715.6 : 542.953 : 542.936

I. Moldovan, M. Man et A. Neciu : **Quelques aspects de l'obtention des engrais du type polyphosphates d'ammonium à partir de l'acide superphosphorique.**

On a étudié les conditions d'obtention des polyphosphates d'ammonium à partir de l'acide superphosphorique — par extraction avec des solvents — et de l'ammoniac gazeux.
En fonction de la teneur en P_2O_5 de l'acide superphosphorique et du degré d'ammonisation, on peut fabriquer différents types de polyphosphates à teneur variable en substance active comprise entre 73,8 et 81,5%.
Le produit obtenu à partir de l'acide à 72% P_2O_5 s'est comporté de façon satisfaisante lors du stockage à une humidité relative de 85%.

Rev. Chim. **16**, 2, p. 81
C.D. 661.635.2

V. Purice : **Fermentation méthanique des boues des eaux résiduaires à la station d'épuration de la Fabrique d'Antibiotiques de Jassy.**

On présente le mode de travail et les méthodes employées pour l'obtention du gaz méthane à partir de la fermentation des boues à la Fabrique d'Antibiotiques de Jassy. Le procédé de fermentation anaérobie des boues, comme moyen de traitement des suspensions de la décantation primaire et secondaire est un procédé avantageux, du fait qu'il en résulte une grande quantité de gaz combustibles qui peuvent être utilisés comme supplément aux ressources énergétiques nécessaires à la station d'épuration et pour le chauffage du digester et il constitue en même temps un système efficace pour l'épuration des eaux résiduaires.
On laisse digérer les boues pour leur conditionnement avant l'évacuation. Les boues fermentées sont deposées sur des claies de séchage spécialement amenagées et l'eau des boues est drainée. Les boues séchées peuvent être utilisées comme engrais ou peuvent être melangées à d'autres engrais pour l'agriculture.

Rev. Chim. **16**, 2, p. 84
D.C. 628.54:577.15:547.211;631.8

E. Palibroda et Tr. Fodor: **Electrolyseur de laboratoire à haute densité de courant.**

Ce travail présente les principes de construction et de fonctionnement d'un électrolyseur de laboratoire à densité de courant allant jusqu'à 2 A/cm² dans un volume de solution de 150 cm³.
L'électrolyseur peut assurer 30 l/h d'hydrogène et 15 l/h d'oxygène, ayant une pureté de 99,9% et avec des fluctuations de courant maxima inférieures à 0,6% pour la densité maxima de courant. Il résulte, des expériences effectuées, une bonne stabilité pendant le fonctionnement.

Rev. Chim. **16**, 2, p. 94
C.D. 621.357.12.001.5

M. Barbul, C. Beşchea et A. Pop: **Détermination, de l'ordre de parties par million, des hydrocarbures de C_2 à C_5 dans l'air, l'hydrogène et le méthane.**

On fixe dans ce travail les caractéristiques et le mode de travail avec un dispositif pour concentrer les impuretés des gaz avant d'effectuer l'analyse par chromatographie de partition gaz-liquide. A l'aide de la méthode décrite, on peut déterminer les hydrocarbures de C_2 à C_5 dans l'hydrogène, l'air et le méthane, à des concentrations inférieures à 0,1 p.p.m. L'erreur relative pour des déterminations dans l'intervalle de concentrations 0,1−1 p.p.m. est de ±25% au maximum.

Rev. Chim. **16**, 2, p.101
C.D. 545.844.001.5 : 547.211.024.04

I. Horescu : **Gazomètre de laboratoire R_1 à enregistrement automatique des débits.**

On a élaboré le schéma d'un gazomètre pour des travaux de laboratoire qui peut être utilisé dans une large gamme de processus. Le gazomètre est facile à construire et à étalonner et peut travailler avec ou sans enregistrement automatique des débits. Il se compose d'un cylindre qui est muni à sa partie supérieure d'une soupape pour régler le débit et d'un système original pour l'introduction du liquide de disloquement à pression constante. A sa partie inférieure, il possède un robinet utilisé pour vidanger le liquide et pour introduire le gaz. Le gazomètre permet d'adapter des montages électriques, optiques, magnétiques et mécaniques pour l'enregistrement graphique. L'auteur décrit le montage mécanique, le plus facilement accessible.

C.D Chim. **16**, 2, p. 96
Rev.. 66.076.2.001.5

The 1964 achievements a stimulus for new successes in 1965

The recently elapsed year has been a year of new successes in the economic, social and cultural development of Rumania. As a result of the fruitful, enthusiastic activity of the workers, engineers and technicians, the gross industrial outptut plan for 1964 has been toped by 2,6%, the production obtained being by 14,1% higher than in 1963.

Like in the preceding years, the branches of the heavy industry which are of a decisive importance for the progress of the whole economy developed in 1964 at a more rapid pace than the industry on the whole.

As compared to 1963, the output of the chemical industry increased by 24%, that of the electric and thermic energy industry by 22%, that of the machine-building and metal working industries by 18%. The chemical industry output was almost three times higher and the chemical product exports were 4,4 times bigger in 1964 than in 1959.

Important material and pecuniary resources have been concentrated in 1964 for the further development of the chemical industry so that new high-level plants have been set working especially within the big combines. As a result of the achievements obtained in 1964 the chemical industry asserted itself more and more conspicuously as a basic branch of the national economy. An important contribution to these outstanding achievements was also paid by the machine-building industry which assimilated and introduced into fabrication new types of machinery and equipment meeting the requirements of world technique. Likewise, the equipment builders from our country continued to extend the production of technological lines and complete plants as for instance the production line for sulphuric acid of a capacity of 100,000 t/year, automatized plants for ceramic products, etc.

Another contribution of the machine-building industry to the technical endowment of the chemical industry consists in its increasing participation to the equipment of the industrial works under construction. Thus, an important proportion of the equipment and assemblies of the chemical fertilizer combines, of the alumina factory and other chemical units under construction are supplied or assimilated by our works.

The State economic plan for 1965 provides the further impetuous development of industry. The industrial output will be by 13% higher in 1965 than in 1964. Accordingly, the industrial output in this last year of the 6-year plan will be by 2,25 times higher than in 1959.

The priority will continue to be given in 1965 to the basic industrial branches which are of decisive importance for the continuous rise of the technical level in all the sectors of material production. Thus, the production of the energetic and thermic industry is expected to raise by more than 29%, that of the chemical industry by nearly 24%, that of the non-ferrous metallurgical industry by almost 19% and that of the machine-building industry by more than 13% as compared to 1964.

The output of the consumer-goods production will also be markedly increased namely by 12.5% in the light industry and by more than 11% in the food industry according to the rise in people's income.

Particular stress will also be laid in 1965 on the beneficiation at a high level of the country's natural production. Good conditions are provided in this respect for the overfulfilment of the tasks assigned by the 6-year plan. In the petroleum refining industry for instance it is planned to obtain from a ton of crude oil products of a value by 43% higher than in 1959. Likewise, the value of the products obtained from a cubic meter of wood mass is expected to be by more than 86% higher.

As a result of the systematic introduction of modern technics and the increased concern of the enterprises for a better production and labour organization it has been possible to surpass in 1964 the plan targets

relating to labour productivity, which has been by 10% higher in 1964 than in 1963 for the industry on the whole. A further 9% increase is expected to be obtained in 1965.

As concerns the cutting down of cost price and circulation expenses the plan for the last year of the 6-year plan provides the obtention of savings amounting to more than 4 billions lei.

The agriculture develops gradually according to a plan aiming at the intensive and manifold development of this vital branch of the national economy. The average agricultural production for the 1960—1964 period was by 12% higher than the average for the five preceding years. In addition to the investments alloted by the State to agriculture which amounted to 23 billions lei, 4 additional billions were granted for the development of the chemical fertilizer industry and for increasing the production capacities of the tractor- and agricultural machine industry.

As a result of these investment efforts, a fivefold higher quantity of mineral fertilizers (as compared to 1959) will be produced this year by the fertilizers industry.

More attention will be paid to the continuous improvement of the proportion between the assortments in the favour of a more accentuated development of the nitric fertilizer production.

An essential target of the economic activity this year consists in the continuous improvement of the quality of products.

In the field of investments, particular stress will be laid on the timely commissionment and the reaching of the designed parameters of the new plants. The investment volume has been about twice higher during the 1960—1964 period than in the five preceding years. Like in other years, important production capacities have been built in 1964, the investment level (according to preliminary data) being by 11% higher than in 1963. A number of 56 new enterprises and sections endowed with up-to-date technical means have been set working in 1964. The modernization of the existing enterprises has been continued by equipping them with improved Rumanian-made or imported machinery.

To meet the ever increasing requirements of the continuous development of the technical and material basis of socialism, the 1965 plan provides the construction of new important industrial units according to the present level of the material and financial resources. The volume of the investments out of State funds will amount this year to 42 billions lei i.e. by 11% more than the preliminary achievements of 1964. Optimum conditions are provided for continuing at a high rate the works on the big yards of siderurgy, electrical and thermic energy, chemistry, extractive industry, machine-building industry and other branches. The fulfilment under optimum conditions of the investment plan will allow to obtain an important part of the planned production for 1965 from the new industrial units. Thus, in the chemical industry, half of the output increase as compared to 1964 will be provided by the newly commissioned plants whereas in the non-ferrous metallurgical industry the whole output increase will be obtained from the new units. The starting of the mines from Leșul Ursului and Moldova Nouă with a production capacity of more than 1 million tons will pay a substantial contribution to the widening of the copper ore basis.

In the energetic industry, almost one quarter of the total electric energy production of this year will be provided by the units set working in 1964 and by those expected to be commissioned this year.

In view of the interdependence of the production branches within the framework of our economy in full swing of development and of an ever increasing complexity it becomes more and more necessary to observe the dates stated for the commissionment of the new industrial units according to the parameters provided by the plan. The new lines from Brăila and Săvinești will supply with chemical fibres and yarns the textile industry and the new chemical fertilizer lines will contribute to the increase of agricultural production in coming years. The alumina plant from Oradea, the aluminium plant from Slatina and the lead and zinc plant from Copșa Mică have an important part in the whole economy whereas the big catalytic reforming works from Onești represents a new basis for the further development of our petrochemical industry.

Simultaneously with the carrying on of the big construction works of industrial units, new important works will be started in 1965 especially in the chemical, light, food and building-material industries.

These works are expected to continue in 1966 and to consolidate the basis required for the further development of production in coming years.

The results obtained as yet and the bright prospects for the future represent a new stimulus for the successful fulfilment of the targets provided by the 1965 State plan and a contribution to the continuous consolidation of national economy and rise in the living and cultural standards of the Rumanian people.

Достижения 1964 г. — стимул к дальнейшим успехам в 1965 г.

В истекшем году были отмечены новые успехи в экономическом и социально-культурном развитии Румынии. В результате плодотворного и самоотверженного труда рабочих, инженеров и техников, валовой план промышленной продукции за 1964 г. был перевыполнен на 2,6%, причем продукция за 1964 г. превысила на 14,1% соответствующий показатель за 1963 г.

Также как и в прошлые годы, в 1964 г. отрасли тяжелой промышленности, являющиеся решающими для прогресса всей экономики, развивались более быстрыми темпами чем промышленность страны в целом.

По сравнению с 1963 г., продукция химической промышленности увеличилась на 24%, продукция тепло- и электроэнергии на 22%, производство машиностроительной и металлообрабатывающей промышленности — на 18%. По сравнению с 1959 г., в 1964 г. продукция химической промышленности увеличилась почти в 3 раза, а экспорт химической продукции возрос в 4,4 раза.

В течение 1964 г. значительные материальные и денежные ресурсы были предоставлены для дальнейшего развития химической промышленности, причем были введены в строй новые установки высокого технического уровня, особенно в рамках крупных комбинатов. Благодаря достижениям, отмеченным в течение 1964 г., химическая промышленность все более становится одной из ведущих отраслей народного хозяйства. Весьма важным вкладом в осуществление этих успехов явилось содействие машиностроительной промышленности, освоившей и внедрившей в производство в течение 1964 г. новые машины и оборудование на уровне мировой техники. Кроме того, конструкторы машин в нашей стране продолжали расширять выпуск технологических линий и комплексных установок, как например, линия по производству серной кислоты мощностью в 100 000 тонн/год, автоматизированные установки для керамических изделий и др.

Другой формой содействия машиностроительной промышленности в деле технического оснащения химической промышленности является всемерно возрастающее ее участие в вооружении промышелнных комплексов. Так, например, значительная часть установок и агрегатов, необходимых комбинатам химических о удобрений, глиноземному заводу, а также другим сооружаемым химическим предприятиям, поставляется и осваивается отечественными заводами.

Государственный экономический план предусматривает на 1965 г. столь же быстрый темп развития нашей промышленности. По сравнению с достижениями за 1964 г., в 1965 г. промышленная продукция увеличится на 13%, в связи с чем, в течение этого последнего года шестилетки промышленная продукция будет в 2,25 раза больше чем в 1959 г.

В 1965 г. будут преимущественно развиваться основные промышленные отрасли, обусловливающие непрерывный рост технического уровня во всех секторах материальной продукции. Так, в сопоставлении с достижениями 1964 г., производство тепло-энергетической промышленности увеличится в этом году на более чем 29%, продукция химической промышленности — почти на 24%, цветной металлургии — почти на 19%, а машиностроительной промышленности — более чем на 13%.

Учитывая рост доходов населения, предусматривается также существенное увеличение производства изделий широкого потребления а именно на 12,5% — по легкой промышленности и более чем на 11% по пищевой промышленности.

В 1965 г. будет проводиться освоение на высоком уровне природных ресурсов страны — цель, для которой создаются условия, допускающие перевыполенние заданий, намеченных в этой области на весь период шестилетки. Так, например, в нефтеперерабатывающей промышленности предусматривается, что в течение текущего года из 1 тонны нефти будут получены продукты, стоимость которых превышает примерно на 43% соответствующий показатель за 1959 г., а в лесоперерабатывающей промышленности стоимость продуктов получаемых из 1 кубического метра древесины увеличится на 86%.

В результате усиленного внедрения новейшей техники и внимания уделяемого предприятиями улучшению организации производства и труда, в 1964 г. плановые задания по росту производительности труда были перевыполнены. Во всей нашей промышленности в 1964 г. производительность труда увеличилась более чем на 10% по сравнению с 1963 г. На 1965 г. в промышленности намечается рост производительности труда на 9% по сравнению с 1964 г.

Что касается снижения себестоимости и накладных расходов, следует отметить, что в этой связи план на последний год шестилетки предусматривает экономию свыше 4 миллиардов лей.

В сельском хозяйстве постепенно претворяется в жизнь комплексная программа интенсивного и многогранного развития этой весьма важной для народного хозяйства отрасли. Среднее сельскохозяйственное производство за период 1960—1964 гг. было на 12% больше чем средний показатель за предыдущую пятилетку. Помимо капиталовложений, предоставленных государством сельскому хозяйству, составивших в течение 5 лет шестилетнего плана 23 миллиарда лей, около 4 миллиардов лей было выделено на развитие промышленности химических удобрений и увеличение производственных мощностей в машинотракторной промышленности.

В результате этих мероприятий, связанных с выделением значительных средств промышленность химических удобрений в этом году выпустит в 5 раз большее количество минеральных удобрений по сравнению с 1959 г. В то же время, особое внимание будет уделено дальнейшему улучшению соотношения сортиментов путем более существенного повышения продукции азотных удобрений.

Одним из особо важных объектов экономической деятельности в этом году является дальнейшее качественное улучшение продуктов.

В области капиталовложений главное внимание уделяется введению в срок и достижению запроектированных параметров новых установок.

В период 1960—1964 гг. объем капиталовложений увеличился примерно вдвое по сравнению с 5-ю предыдущими годами. Как и в остальные годы, в 1964 году были сооружены весьма важные производственные мощности, причем, согласно предварительным данным, объем капиталовложений превышает на 11% соответствующий показатель за 1963 г.

В 1964 г. вступили в строй 56 предприятий и новых цехов, оснащенных передовой техникой. В то же время продолжалась модернизация действующих предприятий для их оснащения усовершенствованными машинами и оборудованием, выпускаемым отечественной промышленностью или приобретаемым посредством импорта.

Учитывая современный уровень располагаемых нашей экономикой материальных и финансовых ресурсов, а также требования непрерывного развития технико-материальной базы социализма, государственный план на 1965 г. предусматривает сооружение новых важных промышленных объектов. В течение текущего года объем капиталовложений из государственных фондов составит 42 миллиарда лей, т.е. примерно на 11% больше чем предварительные результаты 1964 г.

В этом году имеются все необходимые условия для проведения быстрым темпом работ на крупных стройках металлургической промышленности, теплонергетики, химии, рудодобывающей промышленности, на объектах машиностроительной промышленности, а также в других отраслях.

Выполнение в найлучших условиях плана капиталовложений позволит получить значительную часть запланированной на 1965 г. продукции за счет новых мощностей. Так, в секторе химической промышленности половина производственного прироста по сравнению с 1964 г. будет получена за счет новых вводимых в строй мощностей, а в промышленности цветных металлов рост производства будет всецело достигнут за счет новых мощностей. Вступление в строй шахт в Лешул Урсулуй и Молдова Ноуа, производственной мощностью более 1 млн тонн, внесет существенный вклад в дело расширения базы медных руд.

В энергетической промышленности почти 1/4 всей электрической продукции за этот год, будет осуществлена новыми предприятиями, вступившими в строй в 1964 г., а также предприятиями, пуск которых намечен в текущем году.

Учитывая взаимосвязь производственных отраслей в рамках нашей все более комплексной и всемерно развивающейся экономики, соблюдение сроков сдачи в эксплуатацию новых мощностей с предусмотренными планом параметрами, является одним из наиболее важных условий. Продукция химических волокон и пряжи, которая будет получена в течение этого года на новых линиях в Брэиле и Сэвинешть, явится сырьем для текстильной промышленности, а новые линии выпускающие химические удобрения, будут содействовать повышению сельскохозяйственной продукции в ближайшие годы.

Глиноземный завод в Орадя, алюминиевый завод в Слатине, свинцово-цинковый завод в Копша Микэ также играют важную роль во всей экономике страны, а мощный комплекс каталитического риформинга в Онешти представляет собой новую базу для развития нашей нефтехимической промышленности.

В 1965 г., одновременно с продолжением работ на крупных сооружаемых объектах, широким фронтом развернется строительство новых предприятий, главным образом, в секторе химической, легкой, пищевой промышленности, в промышленности строительных материалов. Эти сооружения, строительство которых будет продолжаться в 1966 г., обусловят увеличение необходимых мощностей для развития производства в будущем.

Достигнутые до сих пор успехи и светлые перспективы явятся новым стимулом для успешного выполнения заданий намеченных государственным планом на 1965 год, содействуя таким образом всемерному укреплению народного хозяйства и систематическому повышению культурного и материального уровня румынского народа.

Realizările anului 1964, un imbold pentru noi succese în anul 1965

Anul care s-a încheiat a fost un an de noi succese în dezvoltarea economică și social-culturală a patriei noastre. Ca rezultat al muncii rodnice, pline de avînt, a muncitorilor, inginerilor și tehnicienilor, planul producției globale industriale pe anul 1964 a fost depășit cu 2,6%, realizîndu-se o producție cu 14,1% mai mare decît în anul 1963.

Ca și în anii precedenți, în anul 1964 ramurile industriei grele, hotărîtoare pentru progresul întregii economii, s-au dezvoltat într-un ritm superior celui pe ansamblul întregii industrii. În comparație cu anul 1963, producția industriei chimice a crescut cu 24%, cea a industriei energiei electrice și termice cu 22%, cea a industriei construcțiilor de mașini și prelucrării metalelor cu 18%. În comparație cu anul 1959 în anul 1964 producția industriei chimice a fost aproape de trei ori mai mare, iar exportul produselor chimice de 4,4 ori mai mare.

În cursul anului 1964 au fost concentrate importante resurse materiale și bănești pentru dezvoltarea în continuare a industriei chimice, fiind puse în funcțiune noi instalații de înalt nivel tehnic, îndeosebi în cadrul marilor combinate. Prin realizările obținute în cursul anului 1964, industria chimică se afirmă din ce în ce mai accentuat ca o ramură de bază a economiei naționale. Importante rezultate s-au obținut în producția de îngrășăminte minerale, unde s-a înregistrat o creștere de 19%, din care la îngrășăminte cu azot de 27%. O altă ramură în care s-au obținut rezultate importante este industria de materiale plastice și rășini sintetice ; în anul 1964 s-a realizat o producție cu 55% mai mare decît în anul 1963. În producția de fire sintetice, de asemenea s-au obținut rezultate pozitive ; în afara sorturilor livrate în mod curent pînă acum, Uzina de fibre sintetice de la Săvinești a început fabricarea de fibre supraelastice, iar în ultima parte a anului, de fire voluminoase care vor contribui la lărgirea sortimentelor în industria de confecții.

Productivitatea muncii a crescut în anul 1964 în industria chimică cu circa 12%. Din reducerea prețului de cost la producția comparabilă, în anul 1964 s-au obținut în industria chimică economii de 430 mil. lei.

În cursul anului 1964 s-au pus în funcțiune în industria de petrol și chimie 66 de noi obiective industriale. Printre acestea merită a fi remarcate : fabrica de acid sulfuric cu o capacitate de 200 000 t/an la noul Combinat de îngrășăminte chimice de la Turnu Măgurele, o nouă instalație pentru fabricarea sodei caustice și a clorului la Borzești, cu o capacitate de producție de 50 000 t/an, o instalație de cocsare la Rafinăria Brazi, cu o capacitate de 500 000 t/an, a cărei concepție și proiectare au fost rezolvate în întregime în țară. O contribuție importantă la obținerea acestor realizări a avut-o și industria construcțiilor de mașini, care, în anul 1964, a asimilat și introdus în fabricație noi tipuri de mașini și utilaje la nivelul tehnicii mondiale. De asemenea, constructorii de mașini din țara noastră au continuat să extindă și producția de linii tehnologice și instalații complete, cum sînt linia de producție a acidului sulfuric, cu o capacitate de 100 000 t/an, instalații automatizate pentru produse ceramice etc.

O altă formă sub care industria constructoare de mașini a contribuit la dotarea tehnică a industriei chimice este participarea sa în măsură tot mai însemnată la echiparea complexelor industriale care se construiesc. Astfel, o parte importantă din instalațiile și agregatele combinatelor de îngrășăminte chimice, ale fabricii de alumină, precum și ale altor unități chimice în curs de construcție sînt livrate sau se asimilează de către uzinele noastre.

Planul economic de stat pe anul 1965 prevede continuarea ritmurilor susținute de dezvoltare a industriei. Comparativ cu realizările din anul 1964, producția industrială va fi în annl 1965 cu 13% mai mare, realizîndu-se astfel, în acest ultim an al șesenalului, o producție industrială de 2,25 ori mai mare decît în 1959.

În anul 1965 se vor dezvolta în continuare cu prioritate ramurile industriale de bază, determinante pentru ridicarea continuă a nivelului tehnic în toate sectoarele producției materiale. Astfel, în comparație cu realizările anului 1964, producția industriei energetice și termice va spori în anul acesta cu peste 29%, cea a industriei chimice cu aproape 24%, a industriei metalurgiei neferoase cu aproape 19%, iar a industriei construcțiilor de mașini cu peste 13%. În corelație cu creșterea veniturilor populației, sînt prevăzute, de asemenea, creșteri importante ale producției bunurilor de consum, și anume cu 12,5% în industria ușoară și cu peste 11% în industria alimentară.

În cadrul industriei chimice în anul 1965 se prevede ca producția de îngrășăminte chimice să fie mai mare cu 56% față de anul 1964, din care la îngrășăminte cu azot cu 82%.

Pe baza măsurilor care s-au luat la construcția noilor instalații pentru industria de îngrășăminte minerale, se va obține în anii viitori o nouă creștere din punct de vedere calitativ. Toate îngrășămintele chimice vor fi livrate în stare granulată, ceea ce va reduce pierderile și va ușura munca de încorporare în sol. Va crește concentrația de substanță activă în îngrășămintele chimice o dată cu intrarea în funcțiune a instalațiilor care se construiesc la Craiova și Turnu Măgurele. Se vor livra îngrășăminte compuse, care vor conține 48% P_2O_5. De asemenea, îngrășămintele cu azot vor fi livrate în cea mai mare parte în formă concentrată. Instalațiile pentru fabricarea ureei vor da un îngrășămînt care va conține 45% substanță activă. Livrarea unor îngrășăminte cu un conținut de două sau trei substanțe va permite reducerea cheltuielilor de transport și a costurilor de încorporare în sol.

În industria de materiale plastice și rășini sintetice, pentru anul 1965 se prevede o creștere de peste 80% în comparație cu 1964. Producția în acest sector va fi în 1965 de 14 ori mai mare decît producția anului 1959. Se vor lărgi în același timp sortimentele, iar calitatea produselor livrate va crește. Prin intrarea în funcțiune a noilor fabrici aflate în construcție, se vor realiza capacități de producție de 120 000 t/an materiale plastice și rășini sintetice.

În industria de fire și fibre chimice, în cursul anului 1965, o dată cu eliminarea greutăților care au existat la punerea în funcțiune a unor instalații de fabricare a fibrei melana, precum și prin punerea în producție a tuturor liniilor din noua uzină de fibre artificiale de la Brăila, se vor realiza de cinci ori mai multe fire și fibre chimice decît în anul 1964.

Creșteri importante de producție sînt prevăzute în anul 1965 în industria de medicamente, de coloranți și de lacuri și vopsele.

Productivitatea muncii în industria chimică se prevede a crește în acest an cu circa 13%. Din reducerea prețului de cost la producția comparabilă se prevăd în acest an economii de circa 560 mil. lei.

În cursul anului 1965 urmează să intre în funcțiune în industria chimică și petrolieră 56 noi și importante obiective. Astfel se vor pune în funcțiune numeroase instalații la Combinatul petrochimic-Ploiești, instalațiile de cord de calitate superioară de la Combinatul de fibre artificiale din Brăila, fabricile de amoniac și îngrășăminte compuse de la Turnu Măgurele, fabricile de îngrășăminte minerale și produse petrochimice din cadrul Combinatului chimic-Craiova, instalațiile Combinatului de îngrășăminte cu azot de la Tîrgu Mureș etc.

În industria de metale neferoase vor intra în producție Uzina de alumină de la Oradea și Uzina de aluminiu de la Slatina, noi instalații pentru fabricarea plumbului și zincului la Copșa Mică.

În anul 1965 se va urmări în continuare valorificarea la un nivel superior a resurselor naturale ale țării, fiind create condiții pentru depășirea sarcinilor stabilite în acest domeniu pe întregul șesenal. În industria de prelucrare a petrolului, de pildă, se prevede ca în acest an să se obțină dintr-o tonă de țiței produse în valoare cu aproximativ 43% mai mare decît în 1959, iar în industria de

exploatare și prelucrare a lemnului, valoarea produselor fabricate dintr-un metru cub de masă lemnoasă va fi mai mare cu peste 86%.

În agricultură se înfăptuiește treptat programul complex pentru dezvoltarea intensivă și multilaterală a acestei ramuri de mare importanță în economia națională. Producția agricolă medie în perioada 1960—1964 a fost cu 12% mai mare decît media celor cinci ani anteriori. În afara investițiilor acordate de stat agriculturii, și care în cei cinci ani ai șesenalului au însumat 23 miliarde lei, s-au alocat circa 4 miliarde lei pentru dezvoltarea industriei de îngrășăminte chimice și pentru mărirea capacităților de producție în industria de tractoare și mașini agricole.

Ca urmare a acestor eforturi de investiții, industria de îngrășăminte chimice și insectofungicide va produce anul acesta o cantitate de îngrășăminte minerale de peste cinci ori mai mare decît în 1959.

Un obiectiv esențial al activității economice în acest an îl constituie îmbunătățirea continuă a calității produselor. Realizarea calității la cel mai înalt nivel al produselor obținute de industria chimică constituie, împreună cu respectarea termenelor de livrare, elementele hotărîtoare în deplina satisfacere a consumatorilor interni și în asigurarea unor piețe permanente de export pentru industria chimică.

În această direcție industria chimică are o mare răspundere, deoarece exportul de produse chimice a început numai de cîțiva ani, iar ritmul de creștere este foarte rapid. În anul 1964 s-au livrat cu 40% mai multe produse chimice la export decît în 1963, iar pentru anul 1965 se prevede o creștere de circa 40%. Dacă în anul 1959 se exportau 8,7% din producția chimică, în 1965 se vor exporta 20%.

În domeniul investițiilor, o preocupare principală o constituie intrarea în funcțiune la termen și atingerea parametrilor proiectați ai noilor instalații. În perioada 1960—1964, volumul investițiilor a fost de circa două ori mai mare decît în cei cinci ani precedenți. Ca și în ceilalți ani, în anul 1964 au fost construite importante capacități de producție, cuantumul investițiilor fiind, după date preliminare, cu 11% mai mare decît în anul 1963. În anul 1964 au intrat în funcțiune 56 de întreprinderi și secții noi înzestrate cu tehnică avansată. Concomitent s-a continuat modernizarea întreprinderilor existente pentru dotarea lor cu mașini și utilaje perfecționate produse în țară sau procurate din import. Ținînd seamă de nivelul actual al resurselor materiale și financiare existente în economie și de cerințele dezvoltării neîntrerupte a bazei tehnico-materiale a socialismului, planul de stat pe anul 1965 prevede construirea de noi obiective industriale importante. Volumul investițiilor din fondurile statului vor însuma în acest an 42 miliarde lei, ceea ce reprezintă cu circa 11% mai mult decît realizările preliminare ale anului 1964. În acest an sînt întrunite toate condițiile ca să continue în ritm susținut lucrările pe marile șantiere ale siderurgiei, energiei electrice și termice, chimiei, industriei extractive, la obiectivele din industria constructoare de mașini și din alte ramuri. Îndeplinirea în cele mai bune condiții a planului de investiții va permite ca o parte însemnată a producției planificate pe anul 1965 să se obțină pe seama noilor capacități. Astfel, în industria chimică, jumătate din sporul de producție față de anul 1964 va fi obținută pe seama noilor capacități, iar în industria metalurgiei neferoase creșterea producției va fi obținută integral pe seama noilor capacități. Intrarea în funcțiune a minelor de la Leșul Ursului și Moldova Nouă, cu o capacitate de producție de peste 1 mil. t, va aduce o contribuție substanțială la lărgirea bazei de minereuri cuprifere.

În industria energetică, aproape un sfert din producția totală de energie electrică din acest an se va realiza în unitățile noi puse în funcțiune în 1964 și prin cele care vor intra în exploatare anul acesta.

Dată fiind interdependența ramurilor de producție în cadrul economiei noastre tot mai complexe și în plină creștere, apare și mai necesară respectarea termenelor de intrare în exploatare a noilor capacități la parametrii prevăzuți în plan. Producția de fibre și fire chimice care se va obține în acest an la noile linii de la Brăila și Săvinești constituie materii prime pentru industria textilă, iar noile linii de îngrășăminte chimice vor contribui, prin produsele obținute, la sporirea producției agricole în anii viitori. Uzina de alumină de la Oradea, cea de aluminiu de la Slatina și Uzina de plumb și zinc de la Copșa Mică au, de asemenea, un rol esențial pentru întreaga economie, iar marele complex de reformare catalitică de la Onești constituie o nouă bază pentru dezvoltarea industriei noastre petrochimice.

În anul 1965, concomitent cu continuarea lucrărilor la marile obiective în construcție, urmează să înceapă lucrări noi, îndeosebi în industria chimică, ușoară, alimentară, a materialelor de construcții, care vor constitui frontul de lucru pentru 1966 și vor determina creșterea capacităților necesare dezvoltării producției în anii viitori.

În acest scop, în fața întreprinderilor din sectorul de construcții și montaje din industria petrolieră și chimică se pun noi și importante probleme în legătură cu utilizarea celor mai eficiente metode industriale în vederea obținerii unei înalte productivități în construcții și reducerii substanțiale a timpului de execuție. Un aport important îl poate da în acest domeniu realizarea unor soluții de proiectare în construcții și montaj la nivelul celor mai bune rezultate cunoscute azi în această tehnică. Institutele de proiectare din sectorul chimic trebuie să treacă la revizuirea sistemelor aplicate pînă acum în construcțiile mari industriale, eliminînd lucrările costisitoare din beton armat, îndeosebi acolo unde apar condiții grele de fundare.

★

Industria chimică s-a dezvoltat sub îndrumarea directă și permanentă a conducerii partidului nostru. Directivele elaborate au stat la baza avîntului continuu al acestei ramuri atît de importante pentru oricare industrie modernă. Indicațiile pe care tovarășul Gheorghe Gheorghiu-Dej le-a dat la ultima plenară a C.C. al P.M.R. — ca de altfel în toate plenarele în care s-au discutat problemele dezvoltării economiei naționale — constituie un îndreptar prețios pe baza căruia s-au realizat proiectele marilor combinate, după cum în momentul de față se lucrează la elaborarea propunerilor unor mari uzine în industria chimică, care urmează să intre în funcțiune în perioada următoare de plan.

Rezultatele obținute pînă acum și perspectivele luminoase de viitor constituie un nou imbold în muncă, pentru a îndeplini cu succes obiectivele înscrise în planul de stat pe anul 1965, contribuind astfel la întărirea continuă a economiei naționale și la înflorirea patriei noastre socialiste.

EXTRACȚIA CONCOMITENTĂ A ZINCULUI ȘI PLUMBULUI PRIN PROCEDEUL FURNAL LA COMBINATUL CHIMICO-METALURGIC COPȘA-MICĂ

Problema producerii zincului în mod asemănător cu celelalte metale neferoase grele nu a fost rezolvată decît o dată cu introducerea unui nou procedeu în anul 1951, și anume: procedeul I.S.P., cu ajutorul căruia se obține zinc metalic în furnal.

Primul furnal experimental a fost realizat la Avonmouth — Anglia și a lucrat pînă în anul 1959. Al doilea furnal mai mare a intrat în funcțiune în aceeași localitate în anul 1952 și lucrează și în prezent, producînd circa 2/3 din producția unui furnal-standard.

Primul furnal-standard care are o capacitate de ardere de 95,5 t carbon/24 h a intrat în funcțiune la Swansea — Anglia în anul 1960. De atunci au mai intrat în funcțiune furnale-standard la Cocle Creek — Australia, în anul 1961, la Broken Hill — Rodezia de Nord, în anul 1962, și la Noyelles-Godault — Franța, în anul 1962. În prezent sînt în construcție instalații la Miasteczko — Polonia, Duisburg — R.F.G. și la Copșa Mică în țara noastră.

Toate aceste instalații vor intra în funcțiune în decursul anului 1965. Au mai fost contractate pentru Japonia, Canada și Italia alte instalații-standard.

★

Procedeul constă în esență din arderea carbonului în regiunea gurilor de vînt pînă la oxid de carbon, care, trecînd în sus prin cuva furnalului, reduce oxidul de zinc și oxidul de plumb din aglomerat la zinc și plumb metalic, conform următoarelor reacții:

$$ZnO + CO \rightleftarrows Zn\ (vap.) + CO_2;$$

$$CO_2 + C \rightleftarrows 2CO;$$

$$PbO + CO \rightleftarrows Pb\ (lichid) + CO_2.$$

Mai are loc și reacția de reducere directă a oxidului de zinc cu carbonul după reacția:

$$ZnO + C \rightleftharpoons Zn\ (vap.) + CO.$$

Reacția de reducere a oxidului de zinc cu oxid de carbon este o reacție endotermă puternică, însă reacția de reducere a oxidului de plumb este ușor exotermă. Din această cauză, pentru topirea plumbului nu se consumă combustibil suplimentar, ceea ce constituie unul dintre avantajele principale ale procedeului. Este nevoie însă de căldură pentru topirea gangei din aglomerat și din cenușa cocsului și pentru formarea zgurei. De asemenea, uneori mai este necesar să se adauge var ars în șarja furnalului, care trebuie topit.

Constantele de echilibru pentru reacțiile endoterme de reducere a oxidului de zinc și bioxidului de carbon în funcție de temperatură sînt date în figura 1.

După cum rezultă din reacțiile arătate, produsele de reacție sînt: vapori de zinc, oxid de carbon și bioxid de carbon.

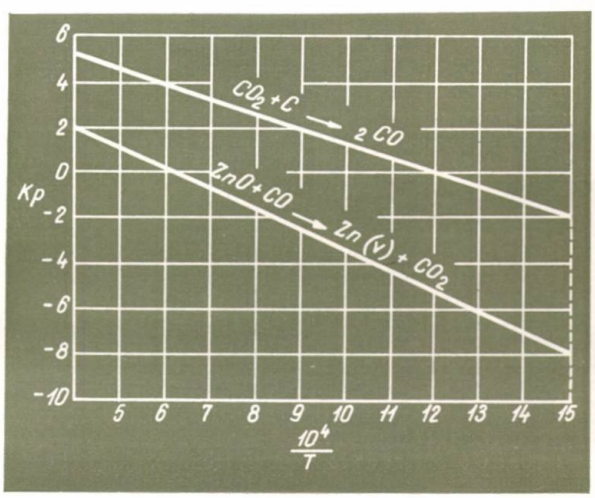
Presiunea totală a gazelor este $P = P_{Zn} + P_{CO} + P_{CO_2}$.

Conținutul de zinc al gazelor la o anumită presiune totală a gazelor variază cu temperatura, așa cum reiese din figura 2.

Prin reducerea indirectă a oxidului de zinc cu oxid de carbon se formează bioxid de carbon în gazul de furnal. Cantitatea mare de căldură necesară reacțiilor endoterme din furnal cere ca o parte din carbon să fie arsă pînă la bioxid de carbon, și deci cantitatea de CO_2 în gaze crește. Acest lucru este necesar și pentru a preveni reducerea FeO. Totuși, stabilitatea amestecului gazos depinde de raportul CO_2/CO din gaze și de temperatura lui pentru a preveni reoxidarea zincului.

Temperatura gazului trebuie să fie cu atît mai înaltă cu cît conținutul de CO_2 este mai mare. Raportul CO_2/CO în gaze nu trebuie să fie mai mic de 0,31 la o temperatură de

Fig. 1. Constantele de echilibru pentru reacțiile endoterme de reducere a oxidului de zinc și a bioxidului de carbon în funcție de temperatură.



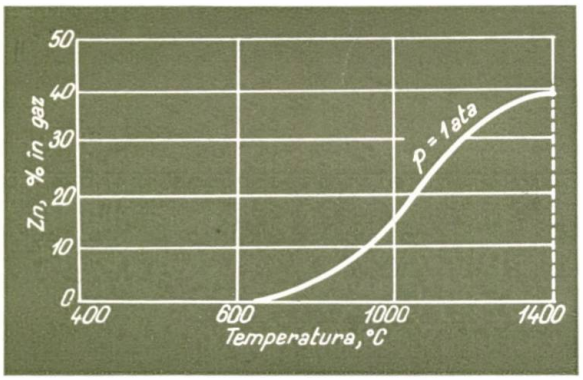


Fig. 2. Variația conținutului de zinc în gaze în funcție de temperatură.

furnal de 1 250°C dacă vrem să prevenim reducerea FeO, care ar îngreuia funcționarea normală a furnalului.

Pe de altă parte, concentrația CO_2 în gaze este limitată datorită temperaturii înalte a gazului, necesară pentru a împiedica reoxidarea zincului.

Această temperatură nu se poate obține numai prin arderea cocsului, ci o mare cantitate de căldură trebuie introdusă cu cocsul, aerul și aglomeratul preîncălzit.

Pentru un anumit raport CO_2/CO în gaze, gradul de reducere depinde de temperatura în zona gurilor de vînt, care la rîndul ei este condiționată de temperatura de topire a zgurei. Pentru a obține o temperatură înaltă și cu un grad de reducere a oxidului de zinc avansat, zgura trebuie să aibă un punct de topire ridicat. De obicei se folosește un raport $CaO/SiO_2 = 1{,}35$. Raportul FeO/SiO_2 nu trebuie corectat prin adaosuri de fondanți. Un conținut oarecare de Al_2O_3 în zgură ajută eliminarea zincului.

Reacția de reducere a oxidului de plumb este exotermă. Reducerea oxidului de plumb începe încă în partea superioară a furnalului, iar cantitatea de plumb evaporată se poate ridica la circa 7% din cantitatea totală de plumb. O parte din acest plumb rămîne sub formă lichidă în condensator, iar o parte trece în pulbere albastră și este reciclată la aglomerare.

Marea majoritate a plumbului se colectează însă în creuzetul furnalului împreună cu argintul, aurul și cuprul conținute în șarjă. Din cauza conținutului de sulf redus din șarja furnalului, în cea mai mare parte cuprul se dizolvă în plumb, neavînd posibilitatea să formeze o mată.

Cantitatea de CO_2 formată din reacția de reducere a oxidului de plumb nu afectează puterea de reducere a furnalului, deoarece această reacție se petrece la partea superioară a lui. Ea modifică însă compoziția gazului de furnal și deci stabilitatea amestecului gazos. Totuși, această cantitate este mică și, deoarece se obține și un mic exces de căldură, reductibilitatea oxidului de zinc nu scade.

Stabilitatea amestecului gazos depinde de conținutul de zinc, de raportul CO_2/CO și de temperatură. Deoarece gazul conține mult CO_2, temperatura de ieșire a gazului din furnal trebuie să fie foarte ridicată, pentru a evita reoxidarea zincului.

Din această cauză este imposibil de a condensa vaporii de zinc numai prin reducerea temperaturii, deoarece o mare parte de zinc s-ar obține sub formă de praf. Problema condensării a fost rezolvată prin adoptarea unui nou sistem de condensare, și anume prin stropire cu plumb lichid. Plumbul este încălzit de către gazele de furnal și absoarbe vaporii de zinc. Folosind acest procedeu, este posibil să se obțină zinc lichid dintr-un amestec de gaze cu 14% CO_2.

Cantitatea de plumb ce trebuie stropită este condiționată de concentrația de zinc în gaze și în aliajul Pb — Zn și de cantitatea de căldură ce trebuie extrasă din gaze de către plumb. Astfel, cantitatea necesară este de 350—400 de ori mai mare decît zincul condensat.

Plumbul folosit conține zinc, deoarece intră în condensator la o temperatură de 450°C, cînd are dizolvat 2,15% Zn, așa cum reiese din figura 3.

La 327°C (punctul de topire a plumbului), plumbul dizolvă 0,5% zinc, iar la 419°C (punctul de topire a zincului) peste 2%.

Plumbul este încălzit în condensator la 560°C, ceea ce permite ca vaporii de zinc să fie absorbiți, deoarece solubilitatea zincului în plumb la această temperatură este de 4,4%. Totuși, se recirculă o astfel de cantitate de plumb încît se ajunge la un conținut de numai 2,5% zinc.

Acest plumb părăsește condensatorul la 560°C și, răcindu-se, solubilitatea zincului în plumb scade la 2,15% Zn, obținîndu-se zinc liber.

Separarea celor două metale plumb și zinc se face ușor pe baza gravitației, din cauza greutății specifice diferite: Pb = 11,34, Zn = 7,13.

Așa cum reiese din diagrama Pb — Zn (fig. 3) există un eutectic la 418°C cu 0,9% plumb. Practic, însă, zincul conține 1,3% plumb. Randamentul de condensare este de 90%.

Inventarea condensatorului cu plumb stropit a dus la posibilitatea elaborării unui procedeu industrial pentru obținerea zincului în furnal.

Tehnologia fabricației

Tehnologia de extracție concomitentă a zincului și Pb constă din prăjirea aglomerantă urmată de o topire în furnal.

Prăjirea aglomerantă se aplică concentratelor de Zn și concentratelor de Pb în amestec cu toți fondanții necesari fazei de topire. Șarja de aglomerare conține și resturile de la faza de topire, precum și aglomeratul retur necesar diluării conținutului de sulf. Pentru prepararea șarjei de aglomerare este prevăzut un sistem de dozare, amestecare și parțial peletizare.

Operația de aglomerare se face pe o bandă de aglomerare sub presiune, într-o singură treaptă, cu recircularea gazelor pentru îmbogățirea lor în SO_2 pînă la un conținut de 5,5% SO_2, care se prelucrează mai departe pentru obținerea acidului sulfuric.

Tehnologia și utilajul adoptat duc la obținerea unui aglomerat autofondant de bună calitate, cu rezistență mecanică suficientă pentru a putea fi prelucrat la furnal.

Pentru a asigura o granulație corespunzătoare aglomeratului, este prevăzută o instalație complexă de sfărîmare și sortare. Această instalație macină și aglomeratul-retur necesar pentru diluarea șarjei de la aglomerare.

În furnal se șarjează aglomeratul cu o granulație de 13—90 mm, cu un conținut cît mai ridicat de metale și cu un conținut de sulf maxim de 1%. Temperatura aglomeratului se recomandă să fie cît mai ridicată. Este de dorit ca șarja să se compună din numai doi componenți, și anume: aglomerat și cocs. Din această cauză fondanții se introduc în șarja de aglomerare, în afară de varul ars, care se introduce direct în furnal. Pentru a menține o anumită relație între carbonul ars, zincul volatilizat și zgura topită, este de dorit ca compoziția aglomeratului să rămînă cît mai constantă.

S-a găsit necesar ca un aglomerat cu 40% zinc și 20% plumb să nu aibă un conținut de sulf de peste 1%. Cînd aglomeratul conține și 1,5—1,8% cupru, cum este cazul materialului care se va prelucra în țara noastră, conținutul de sulf poate crește pînă la 2,5%, fără să existe pericolul depunerii de sulf în cuvă.

Cu cît temperatura aglomeratului este mai ridicată, cu atît cantitatea de carbon necesară pentru a încălzi aglomeratul este mai mică, iar cantitatea de aer suplimentar insuflată la vîrful furnalului în vederea ridicării temperaturii gazelor este și ea mai mică.

Este de dorit ca temperatura de înmuiere să fie cît mai ridicată, iar aglomeratul să fie cît mai uscat, pentru ca să nu se mai producă fluctuații de presiune prin volatilizarea apei și să se limiteze reoxidarea zincului format.

În furnal se șarjează cocs cu o granulație de 40—90 mm, care se recomandă să aibă un conținut de carbon fix cît mai ridicat, o densitate aparentă cît mai mare, o reactivitate cît mai mică și un conținut de sulf sub 1,5%. De asemenea conținutul de cenușă să fie cît mai scăzut, pentru că cenușa în plus necesită fondanți în plus pentru zgurificare. Astfel crește cantitatea de zgură și, implicit, cantitatea de zinc în zgură.

Hidrocarburile volatile conținute în cocs cauzează greutăți în preîncălzitorul de cocs, dînd vapori de apă care acționează ca un oxidant puternic. Se preferă un cocs nereactiv pentru

Tabela 1

	Părți	Pb, %	Pb din Pb șarjat, %
Aglomerat	100	24,8	94,3
Smelț (scoarțe)	2,5	21,0	1,9
Plumb adăugat la condensatoare	1,0	100,0	3,8
Cocs	35,0	—	—
Zinc lingou	25,6	1,45	1,4
Smelț	5,0	35,0	6,8
Pulbere albastră	4,0	43,0	6,5
Plumb brut	22,0	94,3	79,0
Zgură	41,0	1,0	1,6
Pierderi neidentificabile	—	—	4,7

Tabela 2

	Părți	Cu, %	Cu din Cu șarjat, %
Aglomerat	100	1,5	99,95
Scoarțe recirc.	2,5	0,04	0,05
Plumb adăugat în condensatoare	1,0	—	—
Cocs	35,0	—	—
Zinc bloc	25,6	0,004	0,07
Scoarțe	5,0	0,04	0,13
Pulbere albastră	4,0	0,04	0,11
Plumb brut	22,0	4,9	71,80
Zgură	41,0	0,7	19,30
Speiss	—	—	0,70
Pierderi neidentificabile	1,0	—	1,89
			100,00

a limita reacția de producere a oxidului de carbon, care ar duce la un consum prea ridicat de cocs.

Varul ars care se șarjează în furnal se recomandă să fie ars la 1 300°C, să fie rezistent și să nu ajungă în contact cu apa.

În vederea scăderii conținutului de zinc din zgură se lucrează cu o zgură care să aibă următoarea compoziție:

$$FeO = 25-33\%,\quad CaO = 27-35\%,\quad SiO_2 = 20-24\%,$$

$$Al_2O_3 = 5-7\%,\quad MgO = 3-4\%.$$

Cea mai joasă temperatură pentru topirea zgurei se consideră temperatura de 1 350°C.

Pentru orice raport CO /CO în zona de topire a furnalului, reducerea ZnO este favorizată de creșterea temperaturii.

Temperatura în zona de topire depinde de o serie de factori, printre care cel mai important este temperatura de topire a aglomeratului. Cu cît temperatura de topire a aglomeratului este mai ridicată, cu atît temperatura maximă necesară în furnal este mai mare. Carbonatul de calciu se introduce în aglomerat pentru a ridica temperatura de topire a gangei. Punctul de topire al aglomeratului este proporțional cu raportul CaO/SiO_2, care variază între 1,3 și 1,7. Un raport mai ridicat CaO/SiO_2 în aglomerat are un efect de reducere a rezistenței mecanice a aglomeratului, de creștere a conținutului de sulf și de mărire a cantității de zgură în furnal.

Un rezultat normal al măririi raportului CaO/SiO_2 este scăderea conținutului de zinc din zgura de furnal. În practică se folosește acest avantaj, scăzînd raportul combustibil/zinc din șarjă pentru a scădea zincul din zgură.

Acesta este cel mai economic mod de lucru. Se încearcă de asemenea să se adauge calcar direct în furnal, pentru zgurificarea cenușii din cocs.

Topirea se face într-un cuptor cu cuvă prevăzut cu două condensatoare laterale stropite cu plumb lichid și prevăzute cu cîte un sistem de separare a zincului condensat din plumbul lichid. Se lucrează cu aer preîncălzit.

Ca rezultat al topirii se obține zinc tehnic cu circa 98% zinc, 1,4% plumb și 0,1% cadmiu.

Se mai obține plumb brut cu circa 92,4% plumb, 5–7% cupru, 1,5% stibiu, 1 815 g/t argint și 32 g/t aur.

Se mai obține zgură care se granulează cu apă. Zgura conține circa 5% zinc, 0,9% plumb și 0,7% cupru.

Gazele evacuate din condensatoare, care mai conțin urme de metale și sînt gaze combustibile, datorită conținutului lor în oxid de carbon, sînt supuse unei purificări pe cale umedă și apoi se folosesc pentru preîncălzirea aerului și a cocsului.

Gazele de ventilație captate din zonele de evacuare a prafului și a gazelor toxice se supun unei purificări umede și apoi se evacuează prin intermediul unor coșuri în atmosferă.

Apele rezultate de la spălarea gazelor se decantează și nămolul metalifer se reintroduce în circuit la faza de preparare a șarjei pentru aglomerare. Scoarțele obținute de la condensatoare se prepară într-o instalație specială și se reciclează la aglomerare.

Diferitele metale se comportă în furnal astfel:

Plumbul se șarjează în furnal prin aglomerat și scoarțe-retur și ca adaos de plumb rafinat în condensator pentru a menține un nivel constant al plumbului.

Cantitatea de plumb ce se adaugă la condensator trebuie să acopere diferența dintre plumbul ce trece în zinc, scoarțe și pulbere albastră și plumbul volatilizat din furnal.

Distribuția plumbului este redată în tabela 1, iar aceea a cuprului în tabela 2.

Cuprul șarjat în furnal se regăsește în mod practic în întregime în produsele de la baza furnalului: în plumb, în scoarța cuproasă, în speiss și mată și în zgură.

O cantitate mică se regăsește în zinc, scoarțe și pulbere albastră.

Lucrîndu-se cu un conținut de 0,9–1,9% sulf în aglomerat se formează o cantitate destul de mică de mată. Cea mai mare parte din cupru trece în plumbul brut, scoarțe de cupru și în zgură. Se formează uneori și a patra fază mai grea decît zgura, dar mai ușoară decît plumbul și scoarțele de cupru, care este un speiss în care cuprul este asociat cu fier și cu arsen.

Scoarța de cupru este solubilă în plumbul fierbinte, însă la răcirea lui se separă.

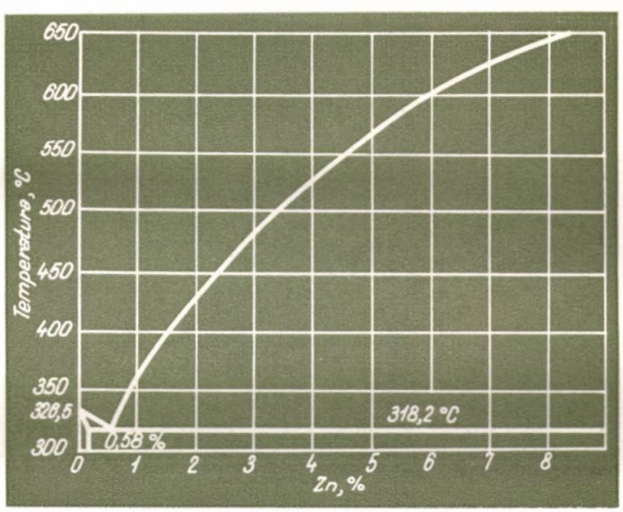
În plumbul brut se mai colectează argint în proporție de peste 95%, 70% din bismut și 75–90% din stibiu.

Cadmiul șarjat în furnal se volatilizează aproape în întregime. Aglomeratul are un conținut de 0,09% cadmiu. Cadmiul volatilizat se repartizează între zincul metalic, scoarțe și pulberea albastră.

Conținutul de cadmiu în zincul metalic este de 0,15%, în șmelț (scoarțe) de 0,15% și în pulberea albastră de 1,1%.

Arsenul se volatilizează în proporție de circa 28%. Arsenul volatilizat formează arseniuri cu fierul și zincul din condensator. Arseniurile intră împreună cu plumbul și zincul în sistemul de răcire și formează un șmelț consistent, care se dizolvă în clorura de zinc-amoniu adăugată în baia de separare. Arsenul care nu a fost dizolvat de clorura de zinc-amoniu se separă prin adaos de sodiu metalic.

Fig. 3. Solubilitatea zincului în plumb.



Instalaţia furnal

Instalaţia furnal (fig. 4) se compune din:

Un sistem de preparare a şarjei, format din buncăre de aglomerat cald *7*, buncăre de var şi preîncălzitoare de cocs *8*. Componenţii şarjei sînt cîntăriţi în exteriorul preîncălzitoarelor de cocs şi al buncărelor cu ajutorul unor pîlnii de cîntărire *9*, care se descarcă în bene de şarjare *10*, care sînt transportate cu ajutorul unui car de transfer.

Carul de transfer transportă benele la turnul de ghidare, de unde sînt apucate de un pod rulant de sus şi duse la furnal. La furnal benele se aşază pe sistemul de încărcare cu dublu clopot *11*, se descarcă şi se întorc la punctul iniţial. Toată operaţia de preparare a şarjei este complet mecanizată şi automatizată.

Un sistem de alimentare cu aer preîncălzit la 750 C, care este format dintr-o suflantă *12* şi un preîncălzitor metalic de tip recuperator *13* şi dintr-un sistem de distribuire a aerului *14* la gurile de suflare şi alte puncte unde se insuflă aer cald şau rece.

Furnalul propriu-zis 15 cu secţiune dreptunghiulară, cu colţurile rotunjite. Cuva constă dintr-o carcasă de oţel înzidită cu cărămizi refractare, iar partea inferioară nezidită constă din două rînduri de jacheţi. Capul furnalului este format dintr-o piesă turnată care conţine două sisteme de şarjare cu dublu clopot. Aerul preîncălzit este suflat în furnal cu ajutorul gurilor de suflare, răcite cu apă şi izolate în interior pentru a reduce pierderile de căldură de la aerul de suflare.

Produsele de topire se elimină din furnal prin trei găuri de evacuare practicate într-un jachet frontal de cupru. Produsele de topire se separă în cele trei componente: plumb, mată şi zgură într-un antecreuzet *16*.

Plumbul se transportă în stare lichidă la secţia de decuprare a plumbului, zgura se granulează cu un jet de apă, iar mata se colectează pentru a fi trimisă la uzinele de cupru în vederea prelucrării în continuare.

După ce trec prin stratul de şarjă din furnal, gazele se încălzesc în continuare prin insuflare de aer preîncălzit deasupra nivelului şarjei şi apoi se distribuie în cele două condensatoare.

Condensatoarele 17 sînt construite din carcase de oţel căptuşite cu cărămizi refractare. Suportate de o construcţie specială, patru rotoare *18* străbat acoperişul fiecărui condensator. Aceste rotoare creează o ploaie de plumb abundentă în interiorul condensatoarelor, făcînd astfel ca gazele să se răcească brusc şi vaporii de zinc să se condenseze.

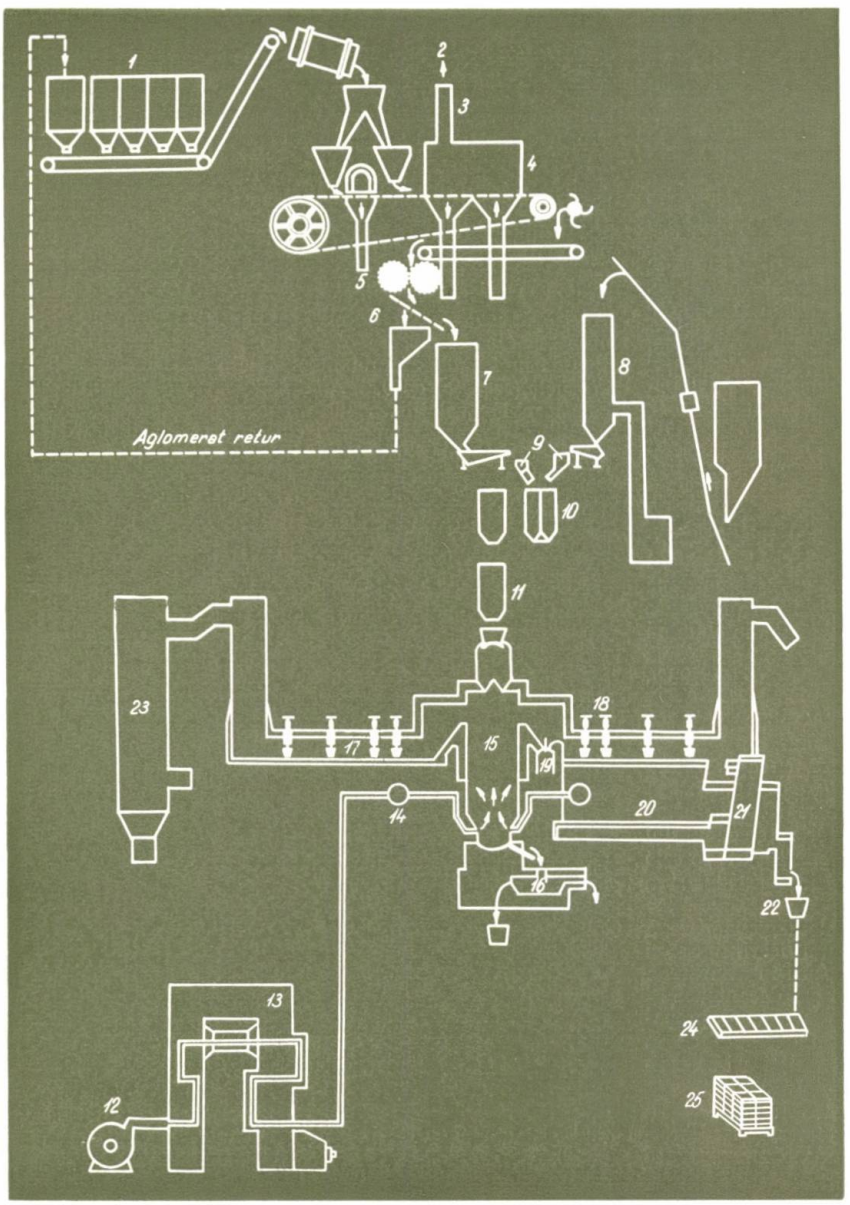


Fig. 4. Schema instalaţiei de extracţie concomitentă a zincului şi a plumbului prin procedeul I.S.P.:

1 — concentrate de zinc şi plumb; *2* — tambur de amestecare; *3* — gaze de la aglomerare la F.A.S.; *4* — maşină de aglomerare sub presiune; *5* — sfărîmător; *6* — sită; *7* — buncăr de aglomerat cald; *8* — preîncălzitor de cocs; *9* — pîlnii de cîntărire; *10* — bene de şarjare; *11* — sistem de încărcare cu dublu clopot; *12* — suflantă; *13* — preîncălzitor; *14* — distribuirea aerului; *15* — furnalul propriu-zis; *16* — antecreuzet; *17* — condensatoare; *18* — rotoare; *19* — baie de plumb exterioară; *20* — sistem de răcire plumb; *21* — băi de separare; *22* — calc la banda de turnare; *23* — turn de spălare; *24* — lingouri de zinc; *25* — zinc bloc.

Plumbul cald trece la capătul dinspre furnal într-o baie de plumb exterioară *19*, de unde se pompează la sistemul de răcire a plumbului *20*.

Plumbul răcit se întoarce în condensator la capătul depărtat de furnal al condensatorului.

Un sistem de răcire a plumbului şi separare a metalelor. Plumbul fierbinte este ridicat din baia de plumb cu ajutorul unor pompe la o înălţime de 1,5 m într-un capăt al jgheaburilor de răcire *20*. Plumbul cald, curgînd prin jgheaburile de răcire, se răceşte la 440°C şi se scurge în sistemul băilor de separare *21*, unde cele două metale se separă prin gravitate. Plumbul se reîntoarce în condensator, iar zincul se transportă cu ajutorul oalelor *22* la banda de turnare, unde se toarnă în lingouri.

Un sistem de spălare a gazelor. Gazele ieşind din condensator prin hornul condensatorului intră într-un turn de spălare *23*, unde gazele sînt răcite, umezite şi parţial purificate. De aici gazele trec printr-un dezintegrator Theissen şi la un separator tip ciclon, unde se îndepărtează umiditatea. Gazul desprăfuit şi rece trece printr-un tub Venturi şi este preluat apoi de o suflantă. Suflanta livrează gazul de furnal sub presiune la preîncălzitorul de aer şi la preîncălzitorul de cocs.

Un sistem de tratare a pulberii albastre. Pulpa obţinută de la purificarea umedă se pompează la două îngroşătoare Dorr legate în serie pentru clarificare şi recuperarea pulberii albastre. Pulberea albastră se reciclează în şarja de aglomerare.

O instalaţie de tratare a smeltului şi a scoarţelor. Smeltul şi scoarţele care se formează în condensatoare şi în sistemele de separare a metalelor se macină, se sitează şi se tratează cu apă înainte de a se întoarce la instalaţia de aglomerare.

Un sistem de ventilaţie în vederea creării unor condiţii de muncă plăcute şi de siguranţă deplină în întreaga instalaţie. Aerul de ventilaţie înainte de a fi evacuat în atmosferă trece printr-un scruber.

O instalaţie de gaz inert în vederea producerii şi depozitării unui gaz inert necesar pentru evacuarea gazelor din sistem înainte de deschiderea pentru curăţare sau pentru reparaţie.

Un sistem de alimentare cu apă de răcire. Se foloseşte apă dedurizată pentru răcirea jacheţilor, a gurilor de suflare şi a jgheaburilor de răcire. După folosire, apa este răcită într-un turn de răcire. Prepararea apei se face într-o instalaţie cu schimbătoare de ioni.

O instalaţie de aer comprimat care livrează aer comprimat pentru aparatura automată de comandă, de execuţie, pentru ciocane pneumatice şi pentru instalaţii în caz de otrăvire cu oxid de carbon.

Consideraţii economice

a) *Capacitatea de producţie*

Instalaţia ISP poate prelucra anual circa 50 000—60 000 t concentrate zincoase şi circa 40 000 t concentrate plumboase, dînd o producţie de circa 51 000 t metal (Pb + zinc). Capacitatea de ardere a carbonului este de 95 t/zi.

b) *Consumuri specifice*

Pentru 100 t amestec de concentrate cu o compoziţie de circa 32% Zn, 24% Pb şi 1,8% Cu se consumă următoarele cantităţi aproximative de materii auxiliare:

— Calcar 13 t
— Var ars 2,3 t
— Nisip 2,5 t
— Coes 43,2 t
— Gaz metan 4 900 m³
— Apă 2 900 m³
— Energie electrică 27 000 kWh
— Om-ore 400

c) *Randamente de extracţie*

— Extracţia zincului 90%
— Extracţia plumbului 94%
— Eficacitatea de condensare (prima extracţie) 85%
— Extracţie Cu în Pb brut 72%
— Extracţia argintului în plumb brut 96%
— Conţinutul de SO_2 în gazele de aglomerare 5,5%
— Randamentul total de sulf 92%

d) *Costuri de fabricaţie aproximative*

Denumirea	Valoarea/t de metal produs
Materii auxiliare	578
Energie electrică	167
Gaz metan	30
Apă industrială	25
Manoperă directă	58
CAS asupra manoperei directe	8
Manoperă de secţie	75
CAS asupra manoperei de secţie	10
Cheltuieli cu protecţia muncii	5
Amortizări	675
Întreţinere şi reparaţie	235
Diverse	30
Cheltuieli generale ale întreprinderii	90
Total costuri fabricaţie	1 986

e) *Eficacitatea investiţiilor*

Indici tehnico-economici	Valoarea
Producţia, t	51 000
Forţe de muncă, oameni	410
din care muncitori, oameni	351
Productivitatea muncii, t metal/muncit./an.	145
Coeficientul de eficienţă, lei/leu investiţ.	0,867
Rentabilitate	22,7
Perioada de recuperare, ani	6

Analizînd datele de mai sus rezultă următoarele aspecte economice:

— instalaţia realizează o producţie de metal de circa 51 000 t/an cu un număr de 351 muncitori, ceea ce duce la o productivitate a muncii de 145 t metal/muncitor/an. Coeficientul de eficienţă este de 0,867 lei/leu investit. Se realizează o rentabilitate de 22,7%, care permite recuperarea mijloacelor de bază în circa 6 ani.

Concluzii

Extracţia zincului în furnal reprezintă un pas important înainte în îmbunătăţirea tehnologiei de extracţie a zincului pe cale pirometalurgică. Avantajele acestui procedeu sînt:

— topirea continuă într-un furnal de mare capacitate;
— topirea simultană a concentratelor de zinc şi de plumb;
— posibilitatea tratării unor concentrate sărace;
— posibilitatea mecanizării complete şi automatizării procesului;
— realizarea unor randamente de extracţie superioare;
— costuri de producţie mai reduse faţă de alte procedee.

Bibliografie

1. Perry, P. G. şi Temple, D. A. Das Erschmelzen von metallischen Blei und Zink in einem Arbeitsgang. În: Zeitschrift für Erzbergbau und Metallhüttenwesen **12**, 1959, p. 479—486.
2. Morgan, S. W. K. Zinc metal production. În: Metal Bulletin, nr. 3, mart. 1960, p. 35—43.
3. Iovanic, M. Topirea zincului în furnal (în limba sîrbo-croată).
4. * * *, Blast furnace production of zinc. În: Metal Industry, 20 sept. 1962.
5. Luillier, E. Production de zinc et plomb a Noyelles-Godault après le procedée I.S.P. În: Zinc, cadmium et alliajes, nr. 33, ian.—mart. 1963.

Mariana Esayan

TRANSPUNEREA LA ALTĂ SCARĂ A OPERAȚIILOR DE AMESTECARE PRIN AGITARE

Amestecarea face parte dintre operațiile cele mai vechi ale ingineriei chimice și reprezintă, împreună cu transportul materialelor și transferul caloric, procesele cele mai răspîndite în tehnologia chimică modernă. Sînt rare fabricațiile industriale a căror performanță să nu depindă într-o măsură mai mare sau mai mică de un proces de agitare.

Există o interdependență foarte strînsă între performanța unui proces de agitare, pe de o parte, și geometria sistemului, condițiile de operare și proprietățile fizice ale substanțelor supuse agitării, pe de altă parte. Complexitatea acestei corelații este, însă, de multe ori subapreciată. Factorul «eficacitatea agitării» nu trebuie neglijat în special în probleme de ridicare la scară, avînd în vedere că, într-un proces chimic, agitarea poate juca un rol la fel de important ca temperatura optimă de reacție sau chiar proporția dintre reactanți. Din această cauză, agitarea trebuie considerată ca o variabilă de o însemnătate majoră a unei reacții chimice.

În lucrarea de față se va analiza amestecarea prin agitare sub aspectul transpunerii la altă scară. Să presupunem că s-a obținut un grad de amestecare satisfăcător într-o experimentare la scară-pilot și că se pune problema de a reproduce procesul cu aceeași eficacitate a agitării la scară mare.

Trebuie precizat că conceptul de «eficacitate a agitării» este extrem de greu de definit în general, întrucît definițiile se referă întotdeauna la o aplicație particulară a operației de agitare.

În acest sens, eficacitatea agitării se exprimă în funcție de natura procesului urmărit, în termeni de coeficienți de transfer de masă interfaciali (sisteme eterogene), coeficienți de transfer caloric (operații de transfer caloric), constante de viteze de reacție sau chiar randamentul reacției (reactoare chimice).

Ridicarea la scară a sistemelor cu agitare pe bază de calcul nu este posibilă din cauza complexității regimului de curgere în recipientele cu agitare, care face imposibilă integrarea ecuației diferențiale a curgerii fluidelor. Din această cauză, în studiul agitării se face apel la modele.

Avantajele folosirii analizei dimensionale și a teoriei modelelor în încercările de corelare a performanței agitatoarelor au fost arătate în literatura de specialitate încă din 1934. În 1950 Rushton [1] publică o analiză teoretică completă a similitudinii proceselor de agitare.

Considerații teoretice

În cele ce urmează se va deduce ecuația criterială a curgerii fluidelor în vase cu agitare. După cum s-a arătat într-o notă anterioară, acest lucru este posibil sau folosind ca punct de plecare ecuația diferențială fundamentală a curgerii fluidelor vîscoase newtoniene (ecuația Navier-Stockes), sau prin intermediul analizei dimensionale.

Alegînd ca tehnică de calcul analiza dimensională, în prima etapă urmează să se stabilească variabilele care afectează mișcarea fluidului într-un recipient cu agitare. Aceste variabile se împart în trei categorii:

— variabile referitoare la dimensiunile liniare caracteristice geometriei sistemului de agitare (vasul propriu-zis, agitatorul și șicanele). Întrucît similitudinea geometrică este o condiție implicită a similitudinii dinamice, rezultă că este posibil să reducem marele număr al variabilelor referitoare la geometria sistemului la oricare dintre ele, de exemplu:

d — diametrul agitatorului, care devine în acest fel dimensiunea liniară caracteristică a sistemului;

— variabile referitoare la proprietățile fluidului: densitatea viscozitatea și tensiunea superficială a fluidului;

— variabile referitoare la caracteristicile cinematice și dinamice ale curgerii: turația agitatorului, consumul de putere;

— accelerația gravitațională.

În tabela 1 sînt reprezentate aceste variabile împreună cu simbolurile respective și formulele lor dimensionale.

Tabela 1

Variabilele	Simbolurile	Formula
Puterea consumată	P	ML^2t^{-3}
Turația	N	t^{-1}
Diametrului agitatorului	d	L
Accelerația gravitațională	g	Lt^{-2}
Viscozitatea fluidului	μ	$ML^{-1}t^{-1}$
Densitatea	ρ	ML^{-3}
Tensiunea superficială	σ	Mt^{-2}

Conform teoremei π, puterea consumată P este corelată de variabilele independente tabelate mai sus prin relația funcțională generală:

$$P = f(N, d, g, \mu, \rho, \sigma) \tag{1}$$

Dacă se transcrie ecuația (1) sub forma unei relații de putere, punînd condiția de omogenitate dimensională, se obține următoarea relație între formulele dimensionale ale variabilelor:

$$[P] = [N]^{\alpha}[d]^{\beta}[g]^{\gamma}[\mu]^{\delta}[\rho]^{\varepsilon}[\sigma]^{\theta} \tag{2}$$

respectiv;

$$[ML^2t^{-3}] = [t^{-1}]^{\alpha}[L]^{\beta}[Lt^{-2}]^{\gamma}[ML^{-1}t^{-1}]^{\delta}[ML^{-3}]^{\varepsilon}[Mt^{-2}]^{\theta} \tag{3}$$

Ecuațiile de condiție pentru omogenitatea dimensională sînt:

Condiția pentru M: $\delta + \varepsilon + \theta = 1$

Condiția pentru L: $\beta + \gamma - \delta - 3\varepsilon = 2$

Condiția pentru t: $\alpha - 2\gamma - \delta - 2\theta = -3$

Rezolvînd sistemul celor trei ecuații de condiție cu șase necunoscute în termeni de γ, δ și θ se obține:

$$\varepsilon = 1 - \theta - \delta$$

$$\beta = 2 - \gamma + \delta + 3(1 - \theta - \delta) = 5 - \gamma - 2\delta - 3\theta$$

$$\alpha = 3 - 2\gamma - \delta - 2\theta$$

Deci, ecuația (2) se poate exprima numai în funcție de trei exponenți γ, δ și θ:

$$[P] = [N]^{3-2\gamma-\delta-2\theta}[d]^{5-\gamma-2\delta-3\theta}[g]^{\gamma}[\mu]^{\delta}[\rho]^{1-\theta-\delta}[\sigma]^{\theta} \tag{4}$$

Grupînd variabilele cu același exponent, se pun în evidență grupurile nedimensionale caracteristice procesului:

$$\left[\frac{P}{\rho N^3 d^5}\right] = \left[\frac{Nd^2\rho}{\mu}\right]^{-\delta}\left[\frac{N^2 d}{g}\right]^{-\gamma}\left[\frac{N^2 d^3 \rho}{\sigma}\right]^{-\theta} \tag{5}$$

Relaţia criterială pentru curgerea fluidelor într-un vas cu agitare are deci forma generală;

$$\left[\frac{P}{\rho N^3 d^5}\right] = \Phi\left(\frac{Nd^2\rho}{\mu}, \frac{N^2 d}{g}, \frac{N^2 d^3 \rho}{\sigma}\right), \qquad (6)$$

unde funcţia Φ nu este determinată.

Cele patru grupuri nedimensionale stabilite prin analiză dimensională reprezintă criteriile de similitudine caracteristice pentru dinamica fluidelor în general, formulate într-o formă în care variabilele cinematice şi dinamice ale curgerii (v—viteza fluidului, F—forţa şi L—lungimea caracteristică) sînt substituite prin variabilele corespunzătoare caracteristice pentru agitare (N—turaţia agitatorului, P—puterea consumată şi d—diametrul agitatorului).

Într-adevăr, se observă că;

$$\frac{P}{\rho N^3 d^5} \equiv \frac{\Delta p}{\rho v^2} \equiv \text{numărul Euler}$$

$$\frac{Nd^2}{\mu} \equiv \frac{vL\rho}{\mu} \equiv \text{numărul Reynolds}$$

$$\frac{N^2 d}{g} \equiv \frac{v^2}{Lg} \equiv \text{numărul Froude}$$

$$\frac{N^2 d^3 \rho}{\sigma} = \frac{v^2 L \rho}{\sigma} = \text{numărul Weber}$$

Sub forma $\frac{P}{N^3 d^5 \rho}$, numărul Euler este cunoscut sub numele de numărul puterii (Power number).

Dacă se transcrie ecuaţia (6) în formă exponenţială:

$$\frac{P}{\rho N^3 d^5} = K\left(\frac{Nd^2\rho}{\mu}\right)^{xf}\left(\frac{N^2 d}{g}\right)^{y}\left(\frac{N^2 d^3 \rho}{\sigma}\right)^{z} \qquad (7)$$

apare factorul de formă K care conţine parametrii similitudinii geometrice.

Ecuaţia (7) se aplică la sisteme conţinînd fluide nemiscibile (lichid-lichid sau gaz-lichid). În cazul sistemelor care conţin o singură fază fluidă, ecuaţia (7) se simplifică prin dispariţia criteriului Weber, specific sistemelor eterogene, şi devine;

$$\frac{P}{\rho N^3 d^5} = K'\left(\frac{Nd^2\rho}{\mu}\right)^{xf}\left(\frac{N^2 d}{g}\right)^{y} \qquad (8)$$

Aplicarea principiului similitudinii la procesul de amestecare

Ecuaţiile (7) şi (8), care reprezintă ecuaţiile criteriale pentru procesele de agitare, sînt formulări particulare ale ecuaţiei criteriale care descrie mişcarea fluidelor vîscoase în general.

După cum s-a arătat în nota I, cele trei grupuri nedimensionale de care depinde similitudinea sistemelor fluide în mişcare, şi anume: Re, Fr şi We, sînt în mod evident incompatibile în sisteme omologe. Aceasta impune divizarea regimului dinamic în trei subdiviziuni principale, în funcţie de dominaţia numărului Reynolds, Froude sau Weber. Cele trei tipuri de regim dinamic care rezultă se numesc, în funcţie de natura forţelor care domină procesul: regim controlat de viscozitate, regim controlat de gravitaţie şi, respectiv, regim controlat de tensiune superficială.

Această subîmpărţire a regimului dinamic duce, în cazul proceselor de agitare, la următoarele situaţii.

Regim dinamic controlat de viscozitate

Acest regim apare în sisteme de agitare în care efectul tensiunii superficiale este eliminat prin faptul că mediul supus agitării este un fluid omogen, iar efectul forţelor de gravitaţie este suprimat prin măsuri constructive, ca de exemplu: montarea de şicane verticale în lungul pereţilor recipientului. Prezenţa şicanelor influenţează direcţia curenţilor formaţi în masa de fluid, în sensul că adaugă la mişcarea de rotaţie în plan orizontal a fluidului, cauzată de rotaţia agitatorului, o mişcare în plan vertical (fig. 1). Această schimbare a direcţiei curenţilor împiedică formarea vîrtejului axial în masa fluidă supusă agitării şi, prin aceasta, suprimă efectul forţelor gravitaţionale.

Şicanele măresc consumul de putere pentru agitare şi, în consecinţă, îmbunătăţesc eficacitatea agitării.

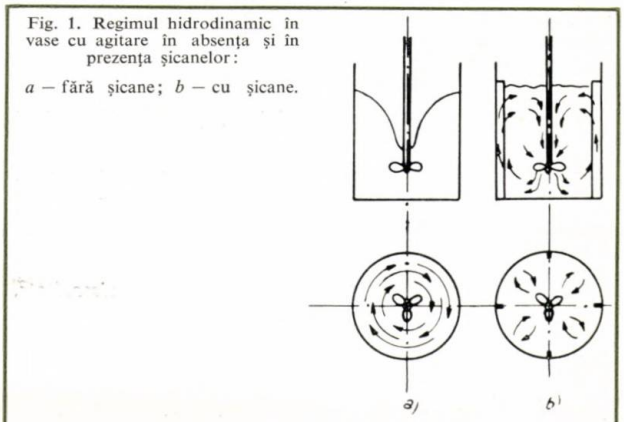


Fig. 1. Regimul hidrodinamic în vase cu agitare în absenţa şi în prezenţa şicanelor:
a — fără şicane; *b* — cu şicane.

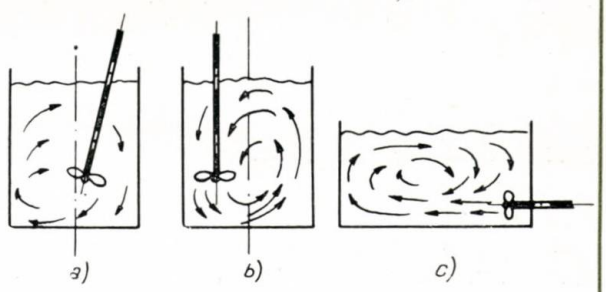


Fig. 2. Suprimarea vîrtejului axial prin alte mijloace în afară de şicane:
a — agitator excentric înclinat; *b* — agitator excentric drept; *c* — agitator lateral.

Vîrtejul axial produs de rotaţia agitatorului se poate suprima şi în alt fel decît prin şicane, şi anume prin montarea agitatorului în poziţie verticală, excentric faţă de axul recipientului de agitare sau chiar în poziţie oblică. Acelaşi efect se obţine prin montarea agitatorului orizontal în pereţii recipientului (fig. 2 *a*, *b*, *c*). Agitatoarele verticale montate excentric sau înclinat, precum şi cele orizontale sînt echivalente cu agitatoarele prevăzute cu şicane, în ceea ce priveşte nesubordonarea la forţele de gravitaţie; nici unul dintre aceste tipuri constructive nu depinde de numărul Froude.

Ecuaţia criterială caracteristică pentru agitarea în regim dinamic controlat de viscozitate se reduce la:

$$\frac{P}{N^3 d^5 \rho} = \Phi\left(\frac{Nd^2\rho}{\mu}\right) \qquad (9)$$

Folosind indicele r pentru a desemna raportul mărimilor corespondente la două scări diferite şi punînd condiţia egalităţii criteriilor de similitudine la cele două scări, se deduc următoarele ecuaţii de scară:

$$N_r d_r^2 = \frac{\mu_r}{\rho_r} \qquad (9, a)$$

$$P_r = \rho_r N_r^3 d_r^5 \qquad (9, b)$$

Combinînd (9, a) cu (9, b) se obţine:

$$P_r = \rho_r d_r^5 \left(\frac{\mu_r}{\rho_r d_r^2}\right)^3 = \rho_r^{-2} d_r^{-1} \mu_r^3 \qquad (9, c)$$

În sisteme omologe $\rho_r = \mu_r = 1$ şi deci ecuaţiile (9,a) şi (9, c) se reduc la:

$$N_r = d_r^{-2} \qquad (9, d)$$

$$P_r = d_r^{-1} \qquad (9, e)$$

Ecuaţiile (9, d) şi (9, e) definesc condiţiile în care două sisteme de agitare omologe sînt similare din punct de vedere dinamic, în regim controlat de viscozitate. Prin condiţia expri-

mată în ecuația (9, d) se constată că turația în model trebuie să fie mai mare decît în prototip de un număr de ori egal cu puterea a doua a raportului de scară geometric. De asemenea ecuația (9, e) arată că și puterea trebuie să fie mai mare în model decît în prototip, și anume de un număr de ori egal cu raportul de scară geometric.

Aceste condiții sînt impracticabile pentru că duc la viteze excesiv de mari în model sau sub limita corespunzătoare unei bune agitări în prototip. Pe de altă parte, pentru o agitare bună în prototip, consumul de putere corespunzător în model este așa de mare încît degajările de căldură prin fricțiune devin supărătoare.

Similitudinea dinamică în regim controlat prin viscozitate, (Re = const.) *nu este deci posibilă.*

Regim dinamic controlat de gravitație

În sistemele de agitare nu apare niciodată regimul controlat prin gravitate în stare « pură ». În schimb, în aparatele de agitare nepreväzute cu șicane există un regim mixt controlat prin viscozitate și gravitate. Regimul de curgere corespunzător acestuia se caracterizează prin formarea unui vîrtej care se datorește mișcării lichidului pe traiectorii circulare în plan orizontal. Curenții verticali fiind aproape inexistenți, efectul agitării este redus. Se produc mai degrabă separări și stratificări decît amestecare. Pe măsură ce turația agitatorului crește, puterea consumată crește, iar conul vîrtejului se adîncește pînă ce ajunge la nivelul agitatorului. În acest moment, agitatorul rotindu-se parțial în aer, puterea scade. Puterea maximă aplicată este deci limitată superior.

Sistemele de agitare omogene care lucrează în regim mixt controlat de viscozitate și gravitate se conduc după ecuația generală (6) din care dispare criteriul Weber:

$$\frac{P}{N^3 d^5 \rho} = \Phi\left(\frac{Nd^2\rho}{\mu} \cdot \frac{N^2 d}{g}\right) \qquad (10)$$

Numărul Reynolds determină turbulența fluidului, iar numărul Froude determină geometria vîrtejului.

Este evident că între două sisteme de agitare nesicanate omogene nu este posibilă similitudinea dinamică întrucît relațiile între N_r și d_r, deduse din Re = const. și Fr = const., sînt incompatibile.

După cum a arătat R u s h t o n [2], se poate realiza simultan condiția de egalitate a numerelor Reynolds și Froude, în sisteme geometric similare, dacă se folosește în model un fluid cu o viscozitate mai mică decît în prototip, și anume dacă există următoarele relații între d_r, N_r și ν_r:

$$N_r = \nu_r^{-1/3} \qquad (10, a)$$

$$d_r = \nu_r^{2/3} \qquad (10, b)$$

Ecuațiile (10, a) și (10, b) s-au dedus punînd condițiile:

$$\mathrm{Re} = \frac{Nd^2\rho}{\mu} = \frac{Nd^2}{\nu} = \text{const.}$$

de unde $d_r = (\nu_r / N_r)^{1/2}$

și:

$$\mathrm{Fr} = \frac{N^2 d}{g} = \text{const.}$$

de unde $d_r = \dfrac{1}{N_r^2}$

și egalînd între ele expresiile obținute pentru d_r.

În condițiile exprimate prin ecuațiile (10, a) și (10, b) numărul puterii $\dfrac{P}{\rho N^3 d^5}$ este constant în model și în prototip:

$$P_r = \rho_r N_r^3 d_r^5 = \rho_r \nu_r^{7/3} = \text{const.} \qquad (10, c)$$

Într-un amestecător care face parte dintr-un pilot, lichidul este același la scară mică și la scară mare și deci nu se pot respecta relațiile (10, a) și (10 b) care au numai o valoare demonstrativă în lucrări de cercetare.

În practică, regimul mixt controlat prin viscozitate și gravitat trebuie evitat prin mijloacele arătate. Numai dacă se elimină complet formarea vîrtejurilor, ridicarea la scară a sistemelor de agitare omogene este posibilă.

Regim dinamic controlat de tensiunea superficială

În sistemele de agitare prevăzute cu șicane, în care se amestecă două fluide nemiscibile, ale căror viscozități sînt mici și ale căror densități sînt apropiate, se poate neglija efectul viscozității și al gravitației asupra regimului hidrodinamic. În acest caz, gradul de dispersare și finețea dispersiei depind numai de geometria sistemului, de intensitatea agitării și de tensiunea superficială a celor două fluide. Puterea consumată pentru agitare, însă, depinde de numărul Reynolds al fazei continue și deci ecuația criterială a procesului se exprimă prin relația:

$$\frac{P}{N^3 d^5 \rho} = \Phi\left(\frac{Nd^2\rho}{\mu} \cdot \frac{N^2 d^3 \rho}{\sigma}\right) \qquad (11)$$

Regimul din recipiente de agitare prevăzute cu șicane, în care se amestecă două fluide nemiscibile, este deci un regim mixt, controlat prin viscozitate și tensiune superficială. Este evident că numerele Reynolds și Weber nu pot fi simultan constante în sisteme omogene, la două scări geometrice diferite, și deci legile similitudinii nu se pot aplica nici în acest caz.

Din punctul de vedere al similitudinii dispersiei, egalitatea numărului Weber la două scări de lucru diferite constituie condiția care asigură obținerea unor dispersii similare geometric:

$$N_r = d_r^{-3/2} \qquad (11, a)$$

Ecuația de scară (11, a) dedusă din criteriul Weber are o utilitate limitată în practică, din cauză că, neținînd seamă de influența criteriului Reynolds, nu dă informații asupra puterii consumate.

Din cele discutate pînă în prezent rezultă că principiul similitudinii, în accepția condiționării stărilor de similitudine de egalitatea criteriilor de similitudine, nu se poate aplica ca atare la procesele de agitare. Aceasta sau din cauză că ecuațiile de scară obținute sînt imposibil de aceeptat practic (9, d) și (9, e) sau din cauza incompatibilității dintre criteriile de similitudine (10) și (11). De aceea ridicarea la scară a proceselor de amestecare se face folosind principiul extrapolării.

Extrapolarea proceselor de amestecare

După cum s-a arătat, extrapolarea extinde relațiile de similitudine la sisteme care nu sînt strict similare, pe baza presupunerii că variabilele procesului sînt corelate prin relații de putere.

Ecuația criterială a curgerii în recipiente cu agitare, în formă exponențială, a fost dedusă mai sus [ecuația (7) pentru sisteme eterogene și ecuația (8) pentru sisteme omogene].

Exponentul x_f al numărului Reynolds variază de la −1,0 în domeniul laminar pînă la 0 în domeniul turbulent. Curgerea este laminară în domeniul 10 > Re și turbulentă la Re > 100 −1 000, în funcție de geometria sistemului (fig. 3).

Exponentul y al numărului Froude este egal cu zero în cazul agitatoarelor prevăzute cu șicane sau de alte construcții cu efect echivalent cu al șicanelor. Pentru agitatoare nesicanate, R u s h t o n [1] indică:

$$y = \frac{a - \lg \dfrac{Nd^2\rho}{\mu}}{b} \qquad (12)$$

în care a și b sînt constante care depind de geometria sistemului. În domeniul turbulent ($x_f = 0$) și în sisteme fluide omogene complet șicanate ($y = 0$), ecuația (8) se reduce la:

$$\frac{P}{\rho N^3 d^5} = K \qquad (13)$$

din care se explicitează puterea consumată P:

$$P = K\rho N^3 d^5 \qquad (13, a)$$

Dacă se compară puterea consumată la două scări diferite în aparate similare geometric și în care proprietățile fizice ale sistemului sînt identice (sisteme omologe), se obține următoarea relație între P_r, N_r și d_r:

$$P_r = N_r^3 d_r^5 \qquad (13, b)$$

Relația (13, b) *reprezintă regula de extrapolare a puterii consumate pentru agitare*, în următoarele condiții:

— mediu fluid omogen (fără interfață);

— regim turbulent (Re $>$ 100—1 000);

— sisteme omologe (condiția se respectă de la sine cînd se transpune un proces de la o scară la alta);

— recipient de agitare prevăzut cu șicane sau echivalentul acestora (în absența acestor măsuri, regimul este mixt, și extrapolarea nu mai este sigură).

Ecuația de scară a puterii consumate (13, b) corelează P_r în funcție de N_r și d_r, fără să indice modul în care variază N_r în funcție de raportul de scară geometric d_r. Pentru a obține informații și în această direcție, de obicei se pun condiții suplimentare. Aceste condiții se deosebesc în funcție de scopul urmărit prin operația de amestecare, și anume se referă la eficacitatea amestecării, exprimată în termeni caracteristici pentru procesul respectiv. Așa, de exemplu, pentru procese de transfer caloric sau de masă se urmărește analogia coeficienților de schimb la cele două scări geometrice comparate; pentru procese al căror obiect este dispersarea solidelor sau a lichidelor nemiscibile, se urmărește realizarea aceluiași grad de dispersie.

Sisteme fluide omogene în care au loc procese de transfer caloric și de masă

Dacă într-un sistem lichid supus agitării scopul urmărit este subordonat unui proces de transfer caloric sau de masă, regimul dinamic realizat în aparatul de amestecare nu interesează în sine, ci ca mijloc prin care se ameliorează schimbul de căldură sau de masă. Deci, este preferabil să se accepte disimilitudine dinamică, în schimbul unei analogii a vitezei transferurilor.

Coeficienții de transfer de căldură și de masă sînt corelați cu proprietățile fizice ale fluidelor și cu parametrii de operare prin ecuații criteriale, analoge ca structură:

$$\frac{\alpha d}{\lambda} = C_1 \left(\frac{Nd^2\rho}{\mu}\right)^{x_h} \left(\frac{c_p \mu}{\lambda}\right)^m \qquad (14)$$

$$\frac{kd}{D} = C_2 \left(\frac{N d^2 \rho}{\mu}\right)^{x_m} \left(\frac{\mu}{\rho D}\right)^n \qquad (15)$$

Ecuațiile (14) și (15) sînt incomode pentru că conțin factori de formă C_1, respectiv C_2, puternic influențați de geometria sistemului. Dacă se compară două sisteme geometric similare cu același factor de formă, la două scări geometrice diferite, se obține:

$$\frac{\alpha_r d_r}{\lambda_r} = \left(\frac{N_r d_r^2 \rho_r}{\mu_r}\right)^{x_h} \left(\frac{c_{pr} \mu_r}{\lambda_r}\right)^m \qquad (14,a)$$

respectiv:

$$\frac{k_r d_r}{D_r} = \left(\frac{N_r d_r^2 \rho_r}{\mu_r}\right)^{x_m} \left(\frac{\mu_r}{\rho_r D_r}\right)^n \qquad (15, a)$$

În sisteme omologe ecuațiile (14, a) și (15, a) se simplifică prin dispariția termenilor referitori la proprietățile fizice:

$$\alpha_r d_r = \left(N_r d_r^2\right)^{x_h} \qquad (14, b)$$

$$k_r d_r = \left(N_r d_r^2\right)^{x_m} \qquad (15, b)$$

de unde:

$$\alpha_r = N_r^{x_h} d_r^{2x_h - 1} \qquad (14, c)$$

$$k_r = N_r^{x_m} d_r^{2x_m - 1} \qquad (15, c)$$

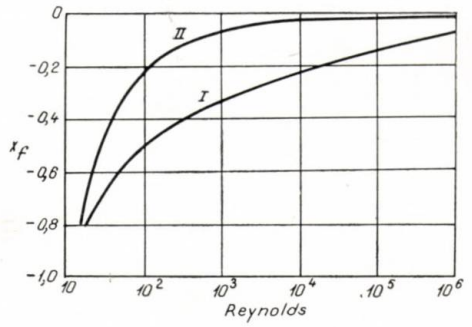


Fig. 3. Variația exponentului x_f al numărului Reynolds în funcție de numărul Reynolds:
I — cu agitatoare neșicanate; *II* — cu agitatoare șicanate.

Dacă se urmărește invarianța coeficientului de transfer caloric sau de masă la schimbarea la scară, α_r și k_r devin egali cu unitatea și deci, conform ecuațiilor (14, c) și (15, c), între raportul de scară al turațiilor N_r și raportul de scară al diametrului agitatorului d_r se stabilesc următoarele relații:

$$N_r = \frac{1}{d_r^{\frac{2x-1}{x}}} \qquad (16)$$

unde:

$x = x_m$ pentru transferul de masă;

$x = x_h$ pentru transferul de căldură.

Deci, punînd condiția de egalitate a coeficienților de transfer la scară mică și la scară mare, a apărut o relație suplimentară între N_r și d_r care permite stabilirea unei ecuații de scară pentru puterea consumată, numai în funcție de raportul de scară. Într-adevăr, înlocuind N_r conform ecuației (16) în ecuația (13, b) se obține:

$$P_r = \left(\frac{1}{d_r^{\frac{2x-1}{x}}}\right)^3 d_r^5 = d_r^{\frac{3-x}{x}} \qquad (17)$$

Pentru a pune în evidență puterea consumată pe unitatea de volum:

$$\pi = \frac{P}{V}$$

se scrie:

$$\pi_r = \frac{P_r}{d_r^3} = d_r^{\frac{3-4x}{x}} \qquad (18)$$

Ecuațiile (17) și (18) arată că pentru a realiza în prototip aceiași coeficienți de transfer ca în model, raportul puterilor consumate în prototip și în model trebuie să fie egal cu raportul de scară geometrică, ridicat la o putere care este funcție de exponentul x al numărului Reynolds.

Domeniul uzual de variație a exponentului x al numărului Reynolds este cuprins între 0,5 și 1, valoarea sa depinzînd de geometria aparatului de agitare.

Este interesant de urmărit modul în care variază N_r și π_r în funcție de d_r și x, în domeniul uzual de variație a acestora, și anume $1 < d_r < 5$ și $0{,}5 < x < 1$. În figurile 4 și 5 sînt reprezentate graficele $N_r = f(x)$, respectiv $\pi_r = f(x)$, avînd raportul de scară geometric d_r ca parametru.

Analizînd graficul $\pi_r = f(x)$ se constată că toate curbele reprezentative pentru diferite rapoarte de scară geometrice trec prin punctul $\pi_r = 1$ la valoarea $x = 0{,}75$. Pentru $x < 0{,}75$, puterea consumată pe unitatea de volum este mai mare în prototip decît în model ($\pi_r > 1$) și invers, la $x > 0{,}75$, puterea consumată pe unitatea de volum scade cînd se mărește scara

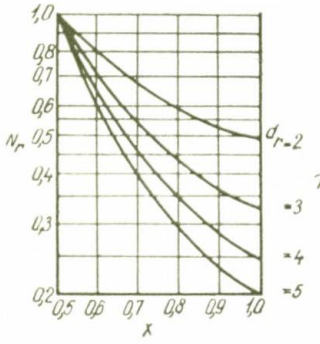


Fig. 4. Variaţia raportului de scară al turaţiei N_r în funcţie de exponentul x al numărului Reynolds.

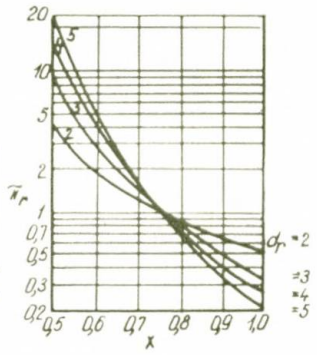


Fig. 5. Variaţia raportului de scară al puterii consumate pe unitatea de volum π_r în funcţie de exponentul x al numărului Reynolds.

de lucru. Acesta este un rezultat foarte interesant prin faptul că combate o concepţie relativ răspîndită, şi anume că printr-un consum identic de putere pe unitatea de volum în model şi în prototip se asigură o eficacitate comparabilă amestecării. Or, graficul din figura 5 arată că acest lucru este adevărat pentru o singură valoare a exponentului x ($\pi_r = 1$ la $x=0{,}75$). Toate celelalte valori ale exponentului x între 0,5 şi 1 duc la erori în ambele sensuri. Devierile de la criteriul constanţei puterii consumate pe unitatea de volum sînt cu atît mai mari cu cît raportul de scară gemetric este mai mare. Aşa, de exemplu, pentru o valoare a exponentului numărului Reynolds $x = 0{,}5$, puterea consumată în prototip trebuie să fie de 25 de ori mai mare decît cea consumată în model dacă raportul de scară geometric între prototip şi model este 5 şi numai de patru ori mai mare în cazul cînd $d_r = 2$.

Din analiza graficului reprezentat în figura 5 rezultă importanţa exponentului x al numărului Reynolds în problemele de extrapolare. În cercetările în faze-pilot ale proceselor de amestecare trebuie urmărită nu numai determinarea experimentală a exponentului x într-o configuraţie geometrică dată, dar şi găsirea configuraţiei geometrice optime pentru a realiza valori $x > 0{,}75$ şi cît mai apropiate de $x=1$. În acest fel se asigură un raport de scară al puterii consumate subunitar, care este convenabil din punct de vedere economic.

Înainte de a epuiza domeniul sistemelor de amestecare în mediu omogen, în care au loc operaţii de transfer caloric sau de masă, trebuie precizat că, în opoziţie cu procedeul de extrapolare pe criteriul coeficienţilor de transfer constanţi, cu corecţia corespunzătoare a consumului de putere conform ecuaţiilor (17) şi (18), se foloseşte şi un procedeu de extrapolare pe criteriul consumului constant de putere pe unitatea de volum, care ţine seamă de variaţia coeficienţilor de transfer de la o scară la alta [3].

Conform acestui procedeu se prevede în prototip acelaşi consum de putere pe unitatea de volum ca în model. Deci:

$$\pi_r = \frac{P_r}{d_r^3} = 1 \tag{19}$$

de unde:

$$P_r = d_r^3 \tag{19, a}$$

Ecuaţia de scară a puterii consumate pentru agitare (13, b) duce în acest caz la o relaţie de scară între N_r şi d_r:

$$P_r = N_r^3 d_r^5 = d_r^3 \tag{19, b}$$

sau:

$$N_r = d_r^{-2/3} \tag{19, c}$$

Ecuaţia de scară a turaţiei (19, c) permite calcularea coeficientului de transfer în prototip, pe baza celui determinat în model, prin intermediul ecuaţiilor (14, c) şi (15, c). În acest fel se deduc relaţiile:

— pentru transfer caloric:

$$\alpha_r = \left(d_r^{-2/3}\right)^{x_h} d_r^{2xh-1} = d_r^{\frac{4}{3}x_h - 1} \tag{20}$$

— pentru transfer de masă:

$$k_r = d_r^{\frac{4}{3}x_m - 1} \tag{20, a}$$

Din cele arătate se desprinde concluzia că extrapolarea sistemelor de amestecare în care au loc operaţii de transfer caloric sau de masă se poate face în două feluri:

— dacă se doreşte invarianţa coeficienţilor de transfer, cu ajutorul ecuaţiilor de scară (16) şi (17). Puterea consumată pe unitatea de volum diferă în acest caz o dată cu schimbarea de scară, în funcţie de raportul de scară geometric şi de exponentul x al numărului Reynolds;

— pe baza criteriului de consum constant de putere pe unitatea de volum, turaţia fiind determinată de ecuaţia (19, c). În acest caz trebuie să se ia în consideraţie variaţia coeficienţilor de transfer la schimbarea de scară şi să se corecteze valorile determinate în model conform ecuaţiilor (20, 20, a), în funcţie de raportul de scară şi de exponentul x al numărului Reynolds.

Rezultă că ambele proceduri presupun cunoaşterea exponentului x al numărului Reynolds, sau din literatura de specialitate (pentru configuraţii geometrice tipice) sau din determinări experimentale.

Sisteme fluide eterogene lichid-lichid sau gaz-lichid

Extrapolarea sistemelor fluide eterogene lichid-lichid sau gaz-lichid se face pe baza condiţiei de egalitate a suprafeţei specifice dintre faze, în model şi în prototip.

Interfaţa specifică este într-adevăr o bază cantitativă pentru aprecierea gradului de dispersie. V e r m e u l e n [4] a determinat pe cale experimentală următoarele relaţii criteriale între produsul sd (s-suprafaţă specifică) şi parametrii sistemului grupaţi în grupuri nedimensionale:

— pentru sisteme lichid-lichid:

$$sd \sim \left(\frac{N^2 d^3 \rho}{\sigma}\right)^{0,6} \tag{21}$$

respectiv, în sisteme omologe:

$$s \sim (N^3 d^2)^{0,4} \tag{21,a}$$

— pentru sisteme gaz-lichid:

$$sd \sim \left(\frac{N^2 d^3 \rho}{\sigma}\right)\left(\frac{N d^2 \rho}{\mu}\right)^{-0,5} \tag{22}$$

respectiv, în sisteme omologe:

$$s \sim (N^3 d^2)^{0,5} \tag{22,a}$$

Pentru o valoare constantă a interfeţei specifice s, ecuaţiile (21, a) şi (22,a) duc la aceeaşi ecuaţie de scară:

$$N^3 d^2 = \text{const.} \tag{23}$$

Ecuaţia (23) este identică cu ecuaţia (19, c) care a fost dedusă din criteriul consumului de putere identic pe unitatea de volum.

De aici rezultă că acest criteriu asigură grade identice de dispersie în sisteme lichide nemiscibile şi în sisteme gaz-lichid.

În cazul cînd procesul de agitare în mediu neomogen este subordonat unui proces de transfer de masă, extrapolarea se poate face pe baza ecuaţiilor de scară (16) şi (17), care au fost deduse pe baza criteriului egalităţii coeficienţilor de transfer de masă în model şi prototip.

Trebuie precizat că în aceste cazuri exponentul x al numărului Reynolds ia valori foarte mari. Într-adevăr, viteza transferului de masă depinde, pe de o parte, de suprafaţa specifică de contact, care este funcţie de numărul Weber şi, pe de altă parte, de coeficientul transferului de masă, care este funcţie de numărul Reynolds.

De aceea creşterea turaţiei are un efect dublu, şi anume: asupra suprafeţei specifice de contact şi asupra coeficientului de transfer de masă.

Exponentul x are în aceste condiţii valori foarte mari (3,8—5), în funcţie de geometria sistemului.

Dacă x este cunoscut din determinări experimentale, condiţiile pentru a menţine viteze de reacţie sau de transfer de masă egale se pot calcula cu ajutorul ecuaţiilor de scară (16) şi (17) deduse pentru regimul controlat de viscozitate. În acest fel se obţine o pseudosimilitudine valabilă şi în regimul mixt controlat de viscozitate şi tensiune superficială.

Sisteme solid-lichid

Regula de extrapolare a sistemelor de agitare care au funcţia de a dispersa solide în lichide constă în asigurarea unui consum identic de putere pe unitatea de volum. Literatura de specialitate publicată pune în evidenţă faptul că pentru $\pi = \text{const.}$ în model şi prototip, gradul de dispersare al solidului în lichid este identic.

Ecuaţiile de scară ale agitatorului care dispersează solide sînt deci tot ecuaţiile (19, b) şi (19, c) deduse anterior.

Consideraţii finale

Din materialul prezentat se desprind următoarele consideraţii cu caracter general cu privire la transpunerea la scară a sistemelor de agitare.

a) Aplicarea principiului similitudinii nefiind posibilă în recipiente cu agitare, transpunerea la altă scară se face pe baza principiului extrapolării. De altfel similitudinea în sensul strict al cuvîntului ar aduce o variaţie a caracteristicilor fizice ale mediului supus agitării o dată cu mărirea recipientului de agitare. Or, de obicei se urmăreşte tocmai ca proprietăţile fizice ale mediului de agitare să rămînă neschimbate, atunci cînd scara de lucru creşte.

b) Din cauza complexităţii lor, sistemele de agitare nu permit deducerea unor ecuaţii de scară generale, valabile indiferent de scopul particular urmărit în proces. După cum s-a arătat, regula de extrapolare se diferenţiază în funcţie de natura procesului care are loc în recipientul cu agitare. Singurul parametru de ridicare la scară cu valabilitate generală este similitudinea geometrică dintre model şi prototip.

Notaţii

cp	— căldura specifică	$L^2T^{-1}\,t^{-2}$
D	— constanta de difuziune	$L^2\,t^{-1}$
d	— diametrul agitatorului	L
g	— acceleraţia gravitaţiei	Lt^{-2}
K	— factorul de formă	fără dimensiuni
k	— coeficientul de transfer de masă	Lt^{-1}
N	— turaţia	t^{-1}
P	— puterea consumată pentru agitare	$ML^2\,t^{-3}$
Δp	— pierderea de presiune	$ML^{-1}\,t^{-2}$
s	— suprafaţa specifică	L^{-1}
v	— viteza	Lt^{-1}
α	— coeficientul de transfer caloric	$Mt^{-3}\,T^{-1}$
λ	— coeficientul de conductibilitate termică	$MLt^{-3}\,T^{-1}$
ρ	— densitatea	ML^{-3}
ν	— viscozitatea cinematică	$L^2\,t^{-1}$
μ	— viscozitatea dinamică	$ML^{1-}\,t^{-1}$
τ	— tensiunea superficială	Mt^{-2}
π	— consumul de putere raportat la unitatea de volum	$ML^{-1}\,t^{-3}$
Φ	— funcţia	

Indici, exponenţi

$\alpha, \beta, \gamma, \delta, \varepsilon, \theta, x, y, z$ = exponenţi;
x_f — exponentul numărului Reynolds pentru transferul de moment;
x_h — exponentul numărului Reynolds pentru transferul de căldură;
x_m — exponentul numărului Reynolds pentru transferul de masă;
r — indice, denotă raportul unor mărimi corespondente.

Grupuri dimensionale

Euler (numărul puterii) — $\dfrac{P}{N^3 d^5 \rho}$

Froude — $\dfrac{N^2 d}{g}$

Nusselt — $\dfrac{\alpha d}{\lambda}$

Prandtl — $\dfrac{c_p \mu}{\lambda}$

Reynolds — $\dfrac{N d^2 \rho}{\mu}$

Schmidt — $\dfrac{k d}{D}$

Scherwood — $\dfrac{\mu}{\rho D}$

Weber — $\dfrac{N^3 d^3 \rho}{\tau}$

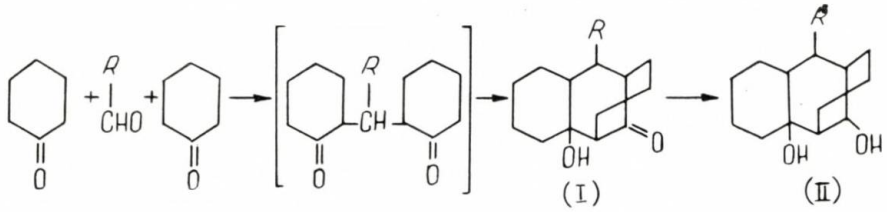
Bibliografie

1. Rushton, J. H., Costich, E. W. şi Everett, H. J. În: Chem. Eng. Progr. 46, 1950, p. 395, 467.
2. Rushton, J. H. În: Chem. Eng. Progr. 47, 1951, p. 485.
3. Johnstone, R. E. şi Thring, M. W. Pilot plant, models and scale-up methods in Chemical Engineering. Mc Graw-Hill Book Company Inc. N.Y. 1957.
4. Vermeulen, T. G., Williams, G. M. şi Langlois, G. E. În: Chem. Eng. Progr., 51, 1955, p. 85 F.
5. Hyman. D. Mixing and agitation, cap. III din Advances in Chemical Engineering, vol. III, edited by Th. Drew, J. W. Hoopes. Th. Vermeulen, Academic Press N. Y. and London, 1962,

N. Bărbulescu, M. Leca-Mînecuţă şi Gr. Stănescu

Deshidratarea diolilor derivaţi de la 2,3-ciclohexano-biciclo-[3,3,1]-nonan*

Prin reducerea cu izopropilat de aluminiu sau cu $LiAlH_4$ a cetolilor triciclici (I) rezultaţi prin condensarea dicetonică** [1—7] a diverselor aldehide cu ciclohexanona se formează diolii triciclici corespunzători (II);



Proprietăţile chimice [7—9] *** şi spectrele în infraroşu [10, 11]**** ale acestor dioli duc la concluzia că cele două cicluri *A* şi *B* au conformaţia *trans*-decalinei, iar ciclul *C* este situat pe un plan aproximativ perpendicular faţă de planul mediu al celor două cicluri *A* şi *B*. De asemenea, cei doi oxidrili sînt faţă de ciclul *B* în poziţie 1,3-*cis*, adică în felul următor :

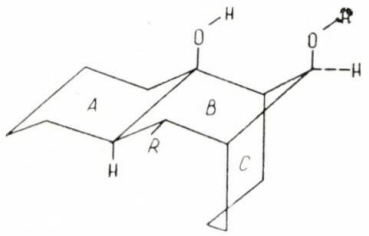


Fig. 1. Structura spaţială a diolilor (II).

Eliminarea unei molecule de apă din cetolii triciclici (I), duce la cetone β, γ-nesaturate (III), deoarece pentru compuşii biciclici nu este posibilă formarea unei legături duble la locul de ramificare de la care porneşte puntea (regula lui Bredt [12]);

Or, regula lui Bredt nu este altceva decît expresia neîndeplinirii unei condiţii mecanic-cuantice esenţiale a formării unei legături duble. După cum se ştie, cei doi orbitali π ai dublei legături nu se pot cupla decît dacă cei doi substituenţi şi cei doi atomi de carbon care intervin în reacţie se află în acelaşi plan.

Respectînd formulele de conformaţie, ţinînd seamă de faptul că oxidrilul terţiar este axial, se constată că cele două grupe (OH şi H) care se elimină sînt în cazul β,γ (C_2C_3) axiale, deci formarea legăturii duble este favorizată. Trebuie să menţionăm însă că dacă nu este posibilă introducerea unei legături duble în una dintre cele două poziţii α, β(C_1, C_2 şi C_4,C_5), nu este exclusă însă migrarea acesteia în poziţia C_3,C_4, în special sub influenţa radicalului *R*:

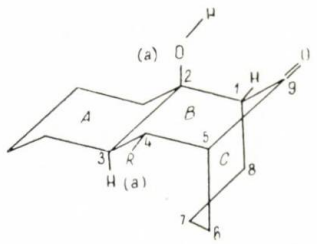
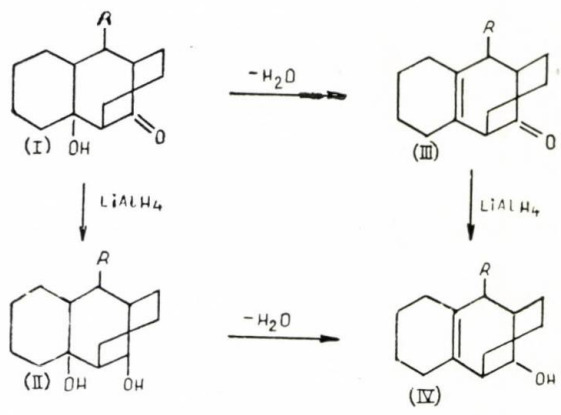


Fig. 2. Structura spaţială a cetolilor (I).

Eliminarea celor doi oxidrili sub formă de apă din diolii triciclici decurge diferit nu numai datorită diferenţei OH terţiar şi OH secundar, ci şi datorită poziţiei pe care aceştia o ocupă în sistemul triciclic. Dacă eliminarea oxidrilului terţiar de la C_2 reproduce în general consideraţiile făcute pentru cetolii triciclici, eliminarea celui secundar implică obligatoriu sau introducerea unei legături duble la locul de ramificare de la care porneşte puntea — deci ar contrazice regula lui Bredt —, sau izomerizarea sistemului biciclic prin îngustare de ciclu (transpoziţie Wagner-Meerwein).

În condiţii similare deshidratării cetolilor triciclici (I) (mediu acid; H_2SO_4, HCl, CH_3—COOH, $ZnCl_2$, la temperaturi sub 100°C) diolii triciclici (II) duc la alcooli nesaturaţi (IV), identici cu alcoolii obţinuţi prin reducerea cu $LiAlH_4$ a cetonelor nesaturate (III):



* Lucrare prezentată la Conferinţa naţională de chimie de la Iaşi, 1964.

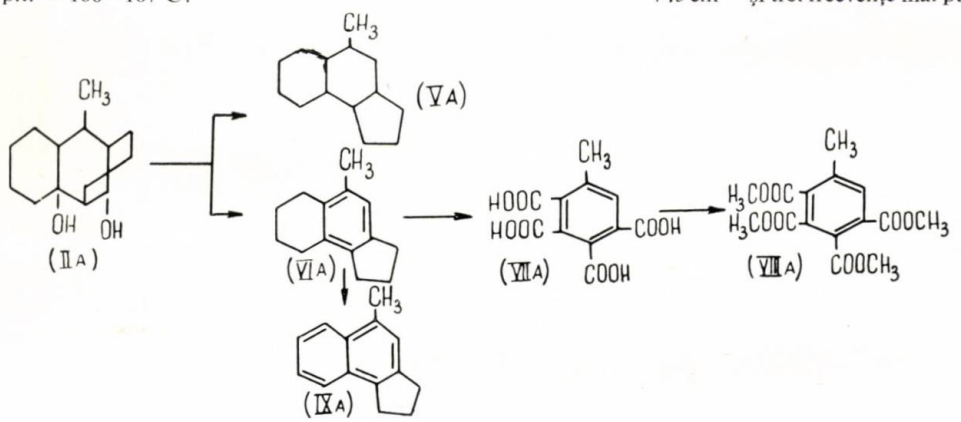
** δ-Dicetonele pot fi izolate, însă datorită faptului că cetolii sînt substanţe cristaline se preferă separarea acestora din mediul de reacţie [8].

*** În comparaţie cu cetolii respectivi, diolii sînt mult mai solubili în acetonă, formează acetali ciclici etc.

**** Cercetările întreprinse de S. Iulia şi colaboratorii [10] asupra unor dioli avînd această structură demonstrează existenţa unei legături de hidrogen puternice ρ (O—H . . . O) interne la 3 477—3 501 cm^{-1}, care este posibilă numai dacă cei doi oxidrili sînt axiali.

Dacă însă se deshidratează acești dioli la temperatură mai ridicată, utilizînd o cantitate mărită de $ZnCl_2$, se elimină două molecule de apă, însă produsul de reacție nu mai este unitar, ci este constituit din două hidrocarburi.

Astfel [9], dacă se deshidratează diolul (II A) — 2,3-ciclohexano, 4-metilbiciclo-[3,3,1]-nonandiol-2,9 în prezență de $ZnCl_2$ se obțin o hidrocarbură saturată (V A) și o hidrocarbură aromatică (VI A) în raporturile (V A): (VI A) = 1 : 2. Structura hidrocarburii aromatice (VI A) a fost stabilită prin oxidare cu HNO_3, cînd se obține acidul metil-2,3,4,5-benzentetracarboxilic (VII A), al cărui ester metilic (VIII A), obținut prin acțiunea diazometanului, este identic cu produsul descris de W i n d a u s [13]. Această hidrocarbură nu formează picrat, însă prin dehidrogenare cu Pd duce cantitativ la derivatul naftalinic corespunzător — 6 metil-4,5-benzindanul (IX A), compus care formează cu ușurință un picrat portocaliu cu p.t. = 106—107°C:



Produsul (IX A) prezintă o exaltație a refracției moleculare destul de importantă, egală cu 2,60 și se aseamănă foarte mult din punctul de vedere al proprietăților fizice cu benzindanul (IX B) descris de D e n i s s e n k o [14, 15], de R. A r n o l d și E. R o n d e s t v e d t [16], precum și de F. W i n t e r n i t z și colaboratorii [17].

Trecerea de la compusul (VI A) la compusul (IX A) este pusă în evidență și prin modificări în spectrul ultraviolet, cînd se observă un efect dublu batocrom și hipercrom, cu apariția unui maxim de absorbție foarte pronunțat la 328 mμ (log. 2,429) (fig. 3).

Curba de absorbție în UV a compusului (IX A) (fig. 3) este foarte asemănătoare cu cea a compusului (IX B) (fig. 4) [17].

De asemenea, trecerea de la compusul (VI A) la compusul (IX A) este însoțită de modificări în spectrul în infraroșu (fig. 5 și 6). Aceste modificări pot fi discutate ținînd seamă de trei regiuni: 2 800—3 100 cm^{-1}, 1 550—1 650 cm^{-1} și 700—1 000 cm^{-1}.

În regiunea 2 800—3 100 cm^{-1}, prin trecerea de la (VI A) la (IX A) apar în plus benzi puternice, specifice vibrațiilor de valență ale legăturilor C—H din nucleul aromatic nou format, la 3 045 cm^{-1} și la 3 060 cm^{-1}. În regiunea 1 550—1 650 cm^{-1} se constată că banda de la 1 600 cm^{-1} din compusul (VI A) crește în intensitate și apar în plus benzi de intensitate medie la 1 585 și 1 620 cm^{-1}. Intensificarea benzilor din această regiune concordă cu datele obținute de A. L a f a i x [18], care a constatat că aceste benzi se dublează cînd se trece de la compușii benzenici la compușii naftalinici. Maximele situate în regiunea 700—1 000 cm^{-1} corespund mișcărilor de deformație a vibratorului C—H în afara nucleului benzenic [19]. C. G. C a n n o n și G. S u t h e r l a n d [20] au stabilit, iar alți autori [21] au confirmat, că poziția maximelor din acest domeniu este funcție de numărul hidrogenilor adiacenți *.

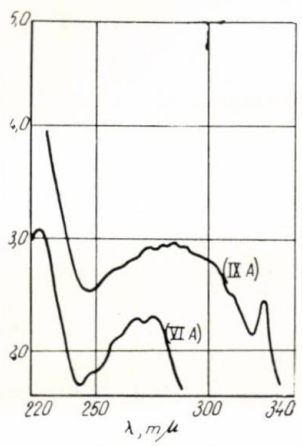
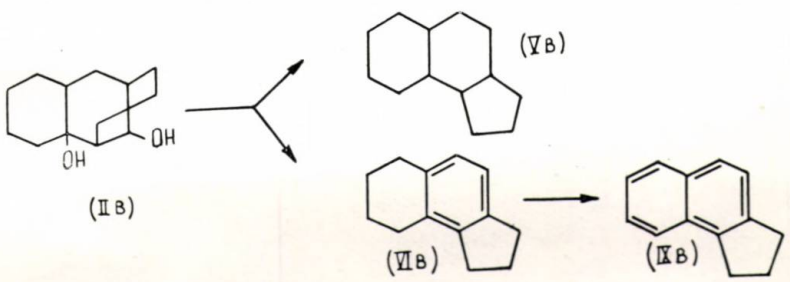


Fig. 3. Spectrul ultraviolet al hidrocarburilor (VI A) și (IX A).

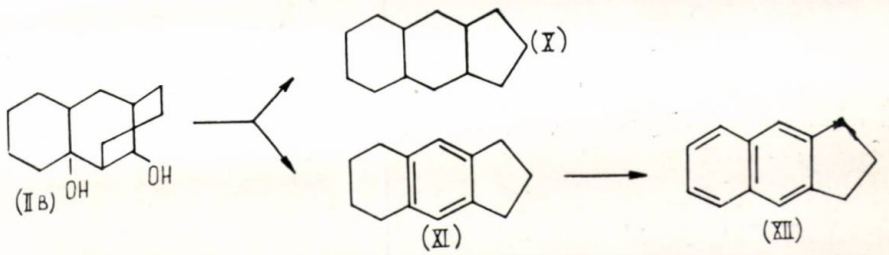
În cazul compusului (VI A), care conține un singur atom de hidrogen izolat, apar o frecvență de intensitate medie la 745 cm^{-1} și trei frecvențe mai puternice la 825, 870 și 905 cm^{-1}.

La aceeași concentrație produsul (IX A) prezintă benzi foarte puternice la 745, 770, 845, 870 și 880 cm^{-1}.

Pentru elucidarea deplină a mersului acestei reacții de disproporționare cu îngustare de ciclu, prin care se formează un sistem cu anelare angulară, ne-am propus să supunem reacției de deshidratare diolul (II B) rezultat prin reducerea cu $LiAlH_4$ a cetolului (I B) (care se obține prin condensarea ciclohexanonei cu aldehidă formică). Dacă reacția ar fi urmat același curs ar fi trebuit să se obțină hidrocarbura (VI B), care prin aromatizare ar fi dus la hidrocarbura (IX B), descrisă de D e n i s s e n k o [14, 15] și alții [16, 17]:



Efectuînd reacția de deshidratare a diolului (II B) se obțin două hidrocarburi (X) și (XI), care se pot separa prin distilare fracționată, însă după dehidrogenarea în prezență de Pd a hidrocarburii aromatice (XI), în loc de a obține o substanță lichidă, produsul de reacție este o hidrocarbură cristalină cu p.t. = 94°C (după cromatografiere pe o coloană de alumină, cu eter de petrol) — 5,6-benzindanul (XII), care formează un picrat cu p.t. = 118°C, fiind identică cu produsul obținut pe altă cale de Mc. Q u i l l i n și R. R o b i n s o n [22] și de S u r e s h C h a n d r a S e n - G u p t a [23]. Deci, în acest caz, prin deshidratare și izomerizare, anelarea este liniară:



* Astfel s-au stabilit următoarele benzi:
ν (5 C—H): 5 atomi de H adiacenți: 730—770 cm^{-1}.
ν (4 C—H): 4 atomi de H adiacenți: 740—770 cm^{-1}.
ν (3 C—H): 3 atomi de H adiacenți: 750—810 cm^{-1}.
ν (2 C—H): 2 atomi de H adiacenți: 800—860 cm^{-1}.
ν (1 C—H): 1 atom de H izolat: 860—900 cm^{-1}.

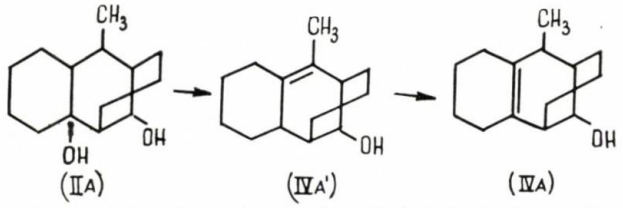
Tabela 1

Hidrocarbura	p. f., °C	n_D	d_4	p.t. picrat, °C	MR_D, găsit.	MR_D, calculat	Exaltație
(IX A)	303—305°/750 mm	1,6309/20°	1,0585/20°	106—107	60,510	57,907	2,603
(IX B) [14]	296—295,5°/757 mm	1,6320/17,5°	1,0671/17,5°	109—110	56,11	53,299	2,81

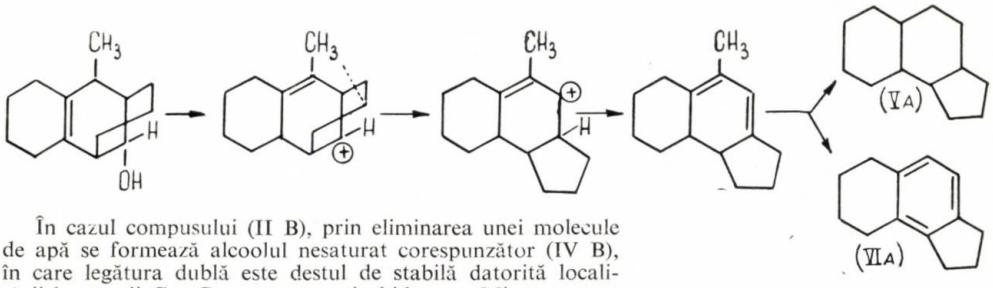
Spectrele în infraroșu ale compușilor obținuți (XI) și (XII) sînt în general asemănătoare cu cele arătate pentru compușii (VI A) și (IX A), fără a da posibilitatea punerii în evidență pe baza acestora a vreunei diferențe specifice pentru anelarea liniară și angulară.

Singura diferență în structura diolilor (II A) și (II B) este că prima substanță conține un radical metil în poziția-4; aceasta determină anelarea angulară.

În cazul compusului (II A), probabil că în alcoolul nesaturat (IX A) format (și izolat în stare pură dacă raportul diol : $ZnCl_2$ este 10:1) legătura dublă formată inițial se deplasează în poziția 3,4, fiind oarecum stabilizată printr-un efect de hiperconjugare [24,25,26,27]:

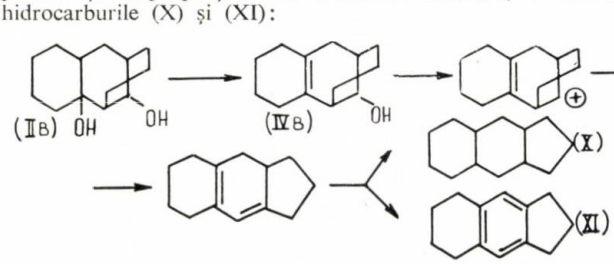


În condiții mai energice, dacă se elimină și cel de-al doilea oxidril, apare la C_9 un carbocation care nu se poate stabiliza prin eliminarea unui proton, deoarece în pozițiile vecine C_1 și C_5 atomii de hidrogen sînt ecuatoriali, iar formarea legăturii duble ar contrazice regula lui B r e d t. De aceea, legătura $C_5—C_6$ se rupe (fiind labilizată, prin poziție alilică), și duce la o îngustare de ciclu *) și la stabilizarea carbocationului prin expulzarea unui proton. Sistemul conjugat format se disproporționează ireversibil (în genul catalizei ireversibile a lui Z e l i n s k i [28] rezultînd hidrocarbura saturată (V A) și hidrocarbura aromatică (VI A):



În cazul compusului (II B), prin eliminarea unei molecule de apă se formează alcoolul nesaturat corespunzător (IV B), în care legătura dublă este destul de stabilă datorită localizării la atomii $C_2—C_3$ care nu conțin hidrogen. Migrarea spre $C_3—C_4$ este probabil defavorizată prin faptul că în acest caz unul dintre atomii de carbon de la legătura dublă ar conține o legătură C—H. Prin eliminarea oxidrilului de la C_9 se formează un carbocation, iar sub influența legăturii duble se labilizează legătura de la $C_1—C_8$, care migrează la C_9, ducînd la îngustare de ciclu.

Stabilizarea se face în același mod, prin eliminarea unui proton și disproporționarea diolefinei rezultate, rezultînd hidrocarburile (X) și (XI):



* În această reacție se respectă principiul «atacului pe la spate», adică radicalul care migrează este situat de partea opusă locului de unde s-a eliminat grupa oxidril.

În concluzie se poate spune că anelarea este diferită în cazul deshidratării diolilor (II A) și (II B) — angulară într-un caz și liniară în celălalt — datorită radicalului metil care provoacă în primul caz migrarea legăturii duble de la $C_2—C_3$ spre $C_3—C_4$ și orientează astfel îngustarea de ciclu.

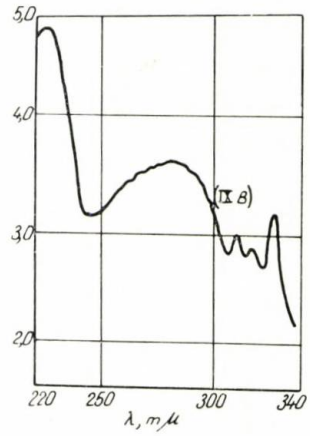


Fig. 4. Spectrul ultraviolet al hidrocarburii (IX B) [17].

Partea experimentală

1. Obținerea cetolului (I A) [8]

În soluția alcoolică de ciclohexanonă (3 moli), în care s-a adăugat o soluție alcoolică $NaOH_n$ (0,075 moli) aflată într-un balon cu trei gîturi, prevăzut cu refrigerent ascendent, agitator mecanic și un tub de barbotare, se introduce sub formă de gaz un curent de aldehidă acetică (temperatura de fierbere 21°C) timp de 3—4 ore, încălzind pe baie de apă la 80—95°C. După terminarea introducerii aldehidei se mai menține agitarea 30 min, după care se lasă în repaus 12—24 ore. În acest timp se separă cetolul (I A) cu un randament de 30—35% (față de aldehida acetică). Se filtrează la trompă, se spală cu eter sau acetonă și apoi cu apă multă. Temperatura de topire corespunde datelor anterioare: 156—158°C. După recristalizare din benzen p.t. = 160°C.

2. Obținerea cetolului (I B)

a) *Condensarea ciclohexanonei cu aldehidă formică.* Într-un balon de 3 l se introduc 2 200 g ciclohexanonă, 100 g paraformaldehidă și 100 ml hidroxid de potasiu alcoolic 2*n*. Temperatura se ridică, lichidul devine brun și paraformaldehida dispare. Dacă n-a dispărut toată paraformaldehida, se încălzește pînă la 100°C. S-a neutralizat amestecul cu 13,2 g acid acetic glacial, s-a antrenat ciclohexanona cu vapori de apă și s-a distilat la vid. S-a separat produsul care a distilat între 156 și 160°C/2 mm, obținîndu-se 400 g (randament 55% față de paraformaldehidă).

b) *Transformarea δ-dicetonei în cetolul (I B).* 208 g α,α-metilenbisciclohexanonă se dizolvă în 300 ml soluție de etilat de sodiu 2 *n*, temperatura se ridică și cristalizează 2,3-ciclo-hexano-biciclo-[3,3,1] -nonanol-2, on-9 (I B), care se filtrează, se spală cu alcool, se usucă la aer, apoi se recristalizează din benzen, p.t. = 169—170°C. Se obțin 190 g (randament 91%).

3. Reducerea cu izopropilat de aluminiu a cetolilor (I A) și (I B)

a) *Reducerea cetolului (I A).* Într-un balon de 1 l prevăzut cu coloană de distilare Vigreux de 60 cm se introduc 222 g cetol (1 mol), 240 g (1,17 moli) izopropilat de aluminiu și

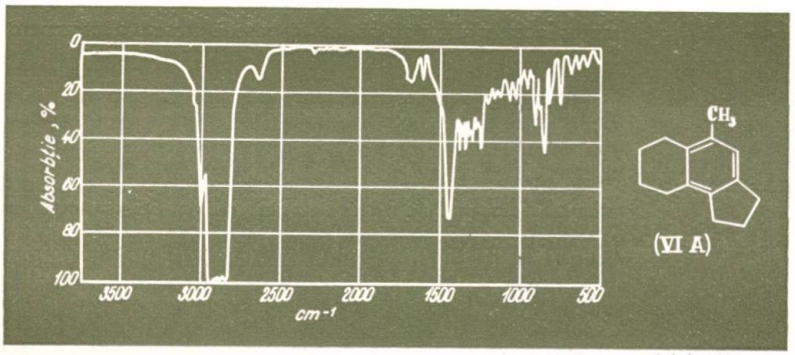


Fig. 5. Spectrul infraroșu al hidrocarburii (VI A) (Spectrograf UR-10).

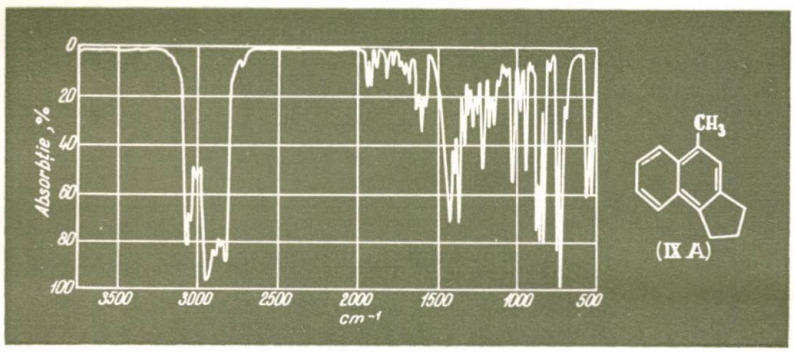


Fig. 6. Spectrul infraroșu al hidrocarburii (IX A) (UR-10).

450 ml xilen anhidru și se încălzesc treptat pe sită. Distilă un amestec de acetonă și alcool izopropilic. În decurs de trei ore se separă 189 ml amestec cu temperatura de fierbere 56–130°C; n_D^{20}–1,3940. Soluția xilenică este răcită, apoi turnată peste 1 500 ml apă, cînd are loc descompunerea alcoolatului de aluminiu cu degajare de căldură. Se adaugă acid clorhidric 17% și se dizolvă în acest fel hidroxidul de aluminiu format. Între timp din soluția xilenică se separă 181 g cristale aciculare de diol (II A) cu p.t. = 125–126°C. Prin antrenarea cu vapori de apă a xilenului se mai obțin încă 30 g diol cu p.t. = 123–125°C. Randamentul total este de 95%. Prin recristalizare din benzen, toluen, temperatura de topire rămîne aceeași: 126–127°C. În schimb, prin recristalizare din acetonă se obțin cristale mult mai mari, de forma unor prisme, care înglobează și solvent având p.t. = 119–120°C.

b) *Reducerea cetolului (I B).* Într-un balon de 50 ml, prevăzut cu coloană de distilare Vigreux de 20 cm, s-au introdus 4 g cetol (I B), 4,5 g izopropilat de aluminiu și 40 ml xilen anhidru și s-au încălzit pe sită timp de trei ore. Distilă un amestec de acetonă și alcool izopropilic. S-a răcit soluția xilenică, s-a turnat peste 100 ml apă și s-a adăugat HCl 17%. S-a obținut un lichid gălbui, vîscos, constituit dintr-un amestec de diol (II B) și alcool nesaturat obținut prin eliminarea unei molecule de apă. Randamentul în diol este mic.

4. Reducerea cu $LiAlH_4$ a cetolului (I B)

Într-un balon cu trei gîturi, cu capacitatea de 2 l, prevăzut cu refrigerent ascendent de mare eficacitate, s-au introdus 1 600 ml eter anhidru și 26 g $LiAlH_4$ fin pulverizată *. Apoi s-a adăugat treptat, timp de 2 ore, 160 g cetol (II B), astfel ca reacția să nu decurgă prea violent. După adăugarea întregii cantități de cetol, s-a menținut amestecul la fierbere la reflux timp de șase ore pentru a definitiva reducerea. Alcoolatul de aluminiu format s-a descompus cu 100 ml alcool metilic și apoi cu ~ 50 ml apă, cînd s-a format hidroxid de aluminiu. Diolul (II B) s-a extras cu eter. După îndepărtarea eterului s-au obținut 140 g (randament 87%) diol. După două recristalizări din benzen, p.t. = 175°C.

* Proveniența Carlo Erba.

5. Deshidratarea diolului (II A)

a) *Deshidratarea în prezența* H_2SO_4. 50 g diol (II A) s-au încălzit la reflux cu 100 ml soluție de acid sulfuric 25% timp de trei ore. După răcire, pătura uleioasă s-a extras cu eter etilic. Soluția eterică s-a spălat cu soluție 10% carbonat de sodiu, s-a uscat pe sulfat de sodiu anhidru, după distilarea eterului s-a distilat la vid. S-au obținut 30 g alcool nesaturat (IV A) cu p.f. = 136–137°C/3mm; n_D^{20} – 1,5369: d_4^{20}–1,0508.

b) *Deshidratarea în prezența* $ZnCl_2$. 100 g diol (II A) (recristalizat din xilen p.t. = 125–126 °C) s-au încălzit cu 10 g $ZnCl_2$ anhidră. După două ore s-au separat 16 ml apă și 80 g produs hidrocarbonat, care distilă între 260 și 360° C. Printr-o nouă distilare s-au obținut 70 g hidrocarbură (275 – 295°C) și 10 g reziduu fluorescent brun, vîscos, care distilă peste 300°C.

c) *Separarea hidrocarburilor* (V A) și (VI A). Pentru separarea celor două hidrocarburi (V A) și (VI A) s-a făcut distilarea la vid cu o coloană Vigreux de 60 cm. Din fracțiunea 1, prin spălare cu H_2SO_4 monohidrat se înlătură ultimele urme de hidrocarbură aromatică. Prin trecerea peste o coloană de 20 cm de silicagel, indicele de refracție și p.f. rămîn aceleași.

Din fracțiunea 2 prin spălare cu H_2SO_4 se obțin 11 g hidrocarbură (V A). În total s-au obținut 33 g (V A); p.f. = 263 – 265°C/760 mm; 113 – 114°C/1 mm; 86°C/0,25 mm; d_4^{20} – 0,9415; n_D^{20} – 1,5080; MR_D găsit 60,78; MR_D calculat 60,252.

Fracțiunea 3 este hidrocarbura aromatică (VI A), care se obține cu un randament de 31%, p.f. = 292–293°C/760 mm; 133°C/1 mm: d_4^{20} – 1,0188; n_D^{20} – 1,5626; MR_D găsit 59,23; MR_D calculat 58,851. Prin tratare cu o soluție apoasă sau alcoolică de acid picric hidrocarbura (VI A) nu formează picrat.

Tabela 2

Fracțiunea	p.f., °C	Presiunea, mm	n_D^{20}	Greutatea, g
1	85–87	0,22	1,5090	24,0
2	87–99	0,25	1,5210	14,5
3	132–133	1	1,5626	26,5
4	peste 133	1	–	1,5

d) *Dehidrogenarea hidrocarburii* (VI A) *cu* Pd. 10 g hidrocarbură (VI A) și 1 g Pd obținut prin reducerea cu H_2 a oxidului de Pd s-au încălzit treptat în instalația compusă dintr-un balon Würtz de 25 ml, cu tub lateral la 20 cm de balon. În interiorul lichidului se află rezervorul unui termometru, iar tubul lateral este pus în legătură cu un gazometru de sticlă de 3 l. Se începe încălzirea încet pe sită de azbest. Începînd de la temperatura de 245°C are loc dehidrogenarea, care durează două ore, cînd temperatura ajunge la 320°C, realizîndu-se o refluxare puternică. Degajarea de hidrogen practic încetează, obținîndu-se în total 2 300 cm^3 hidrogen. Se filtrează catalizatorul și se spală cu *n*-pentan. Se face distilarea la presiunea atmosferică.

Tabela 3

Fracțiunea 1	295–303°C	n_D^{20} – 1,6040	2 g
Fracțiunea 2	303–305°C	n_D^{20} – 1,6215	7,5 g
Reziduu			0,5 g

Fracţiunea 2 reprezintă hidrocarbura (IX A): p.f. = 303—305°C/760 mm; n_D^{20} — 1,6215; d_4^{20} — 1,0585; MR_D găsit 60,51; MR_D calculat 57,907 (exaltaţie 2,60).

1 g din hidrocarbura (IX A) prin tratare cu 30 ml soluţie alcoolică 5% de acid picric formează după 24 de ore cristale aciculare portocalii cu p.t. = 103—105°C, după recristalizare din alcool 95%, p.t. = 106—107°C. S-a descompus picratul format cu NaOH şi indicele de refracţie a compusului (IX A) a crescut la n_D^{20} = 1,6309.

6. Deshidratarea diolului (II B)

a) *Efectuarea deshidratării.* 60 g diol (II B) s-au încălzit într-o instalaţie Dean-Stark cu 6 g $ZnCl_2$ la peste 200°C. Se degajă vapori de apă, care se condensează în refrigerent. Se obţin 5 ml apă. După extragere cu eter de petrol şi distilare la vacuum se obţin 50 g alcool (IV B) cu p.f. = 110—114 °C/1,5 mm, n_D^{20} = 1,5265. Prezintă în infraroşu o bandă puternică la 3 370 cm^{-1}, caracteristică oxidrilului liber.

50 g diol (II B) s-au încălzit în instalaţia menţionată cu 12,5 g $ZnCl_2$ (25% faţă de cantitatea de diol), s-a cules apa în refrigerent şi s-au mai adăugat 12,5 g $ZnCl_2$ (în total 50%). S-au obţinut 35 g produs hidrocarbonat, care distilă între 108 şi 120°C/1,5 mm. Amestecul de hidrocarburi se distilă într-o instalaţie cu coloană, cu umplutură de inele Raschig.

Fracţiunea 1 (tabela 4) reprezintă hidrocarbura (X) care are p.f. = 254—255°C/760 mm, iar fracţiunea 3 hidrocarbura (XI) cu p.f. = 277°C/760 mm.

Tabela 4

Fracţiunea	Temperatura de fierbere, °C	Presiunea, mm	n_D^{20}	Greutatea, g	d_4^{20}
1	108,5—109	1,5	1,5130	12,4	0,9546
2	109—120	1,5	1,5260	11,0	
3	112—120	0,3—0,5	1,5580	9,0	1,0113
Reziduu	peste 120			1,6	

Luat pentru distilare 34 g

b) *Dehidrogenarea hidrocarburii* (XI) *în prezenţa* Pd. Într-o instalaţie compusă dintr-un balon Würtz, cu capacitatea de 25 ml (cu distanţa pînă la tubul lateral de 20 cm) se introduc 4 g hidrocarbură (XI) şi 1 g PdO_2. Tubul lateral al balonului a fost pus în legătură cu un gazometru. Se încălzeşte balonul treptat pe sită, degajarea hidrogenului avînd loc între 230 şi 300°C. S-au cules 998 cm^3 hidrogen (teoretic 1 008 cm^3). Prin răcire, substanţa a cristalizat. Se dizolvă substanţa în eter de petrol şi se filtrează catalizatorul. Se purifică hidrocarbura (XII) prin trecere printr-o coloană cu 100 g oxid de aluminiu, în soluţie eterică. Prin evaporarea eterului de petrol cristalizează hidrocarbura (XII) cu p.t. = 93—94°C. Hidrocarbura (XII) tratată cu soluţie de acid picric în metanol la fierbere dă picrat, care se prezintă sub forma unor cristale aciculare portocalii cu p.t. = 117—118°C. Deci, constantele concordă cu cele obţinute de Mc. Quillin şi R. Robinson [22].

Concluzii

Prin reducerea grupei carbonil din cetolii triciclici (I) rezultaţi prin condensarea dicetonică a aldehidelor cu ciclohexanona se formează diolii triciclici (II). Studiile fizico-chimice asupra acestor dioli au arătat că posedă structura prezentată în figura 1, de unde s-a precizat structura cetolilor iniţiali, prezentată în figura 2.

Prin eliminarea unei singure molecule de apă din diolii (II) se formează alcoolii nesaturaţi (IV), în timp ce în condiţii mai energice se formează un amestec de hidrocarburi ca urmare a unei reacţii de disproporţionare de hidrogen.

În funcţie de diolul supus deshidratării are loc o anelare angulară sau liniară. Astfel, diolul (II A) 2,3-ciclohexano-4-metilbiciclo-[3,3,1]-nonandiol-2,9 duce la hidrocarbura saturată (V A) şi la hidrocarbura aromatică (VI A) a căror structură a fost stabilită prin oxidare şi aromatizare. Se dau spectrele UV şi IR.

Diolul (II B) 2,3-ciclohexano-biciclo-[3,3,1]-nonandiol-2,9 în aceleaşi condiţii duce la o anelare liniară rezultînd hidrocarbura saturată (X) şi hidrocarbura aromatică (XI). Structura hidrocarburii (XI) a fost stabilită prin dehidrogenare, cînd se formează 5,6-benzindanul (XII).

Se explică comportarea diferită a celor doi dioli ca urmare a influenţei radicalului metil din poziţia 9, printr-un efect de hiperconjugare.

Bibliografie

1. Tilicenko, M. N. şi Astahova, N. K. În: D.A.N., **74**, 1956, p. 951.
2. Tilicenko, M. N. În: Ejegodnik Saratovskovo Universiteta, 1954, p. 502.
3. Tilicenko, M. N. şi Bărbulescu, N. În: Ejegodnik Saratovskovo Universiteta, 1954, p. 510.
4. Bărbulescu, N. şi Apostolache, G. În: Rev. Univ. Bucureşti, **8**, 1955, p. 101.
5. Bărbulescu, N. În: Rev. Chim., Bucureşti, **7**, 1956, p. 45.
6. Plesek, J. şi Munk, P. În: Coll. Cehoslov. Chem. Commun, **22**, 1957, p. 1956.
7. Julia, S. şi Varech, D. În: C.R., **246**, 1958, p. 1 559.
8. Bărbulescu, N. În: Rev. Univ. Bucureşti, **13**, 1957, p. 101.
9. Bărbulescu, N. În: Rev. Univ. Bucureşti, **20**, 1958, p. 79.
10. Julia, S., Varech, D., Bürer, Th. şi Günthard, Hs. H. În: Helv. Chim. Acta, **43**, 1960, p. 1 623.
11. Ivan, L. şi Bărbulescu, N. În: An. Univ. Bucureşti, **41**, 1963 p. 155.
12. Bredt, J. În: Lieb. Ann., **395**, 1913, p. 26; **437**, 1924, p. 1.
13. Windaus, A. În: Lieb. Ann., **534**, 1938, p. 22.
14. Denissenko, I. I. În: Izv. Akad. Nauk, 1938, p. 1 019.
15. Denissenko, I. I. În: Obşcei. Himii, **8**, 1938, p. 410.
16. Arnold, R. şi Rondestvedt, E. În: J. Am. Chem. Soc., **68**, 1946, p. 2 176.
17. Winternitz, F., Mousseron, M. şi Rouzier, G. În: Bull. Soc. Chim. France, 1954, p. 317.
18. Lafaix, A. În: Bull. Soc. Chim. France, 1962, p. 1 639.
19. Claverie, N., Dizabo, P., Garrigou-Lagrange, C. şi Joisien, M. L. În: J. Chim. Phys., **60**, 1963, p. 746.
20. Cannon, C. G. şi Sutherland, G. B. B. În: Spectrochim. Acta, **4**, 1951, p. 373.
21. Garrigou-Lagrange, C., Ducout, M. F., Marchand, A. şi Joisien, M. L. În: Bull. Soc. Chim. France, 1954, p. 63.
22. Mc. Quillin A. şi Robinson, R. În: J. Chem. Soc., 1941, p. 586.
23. Suresh Chandra Sen-Gupta. În: J. Ind. Chem. Soc., **16**, 1939, p. 89.
24. Baker, J. W. şi Nathan, W. S. În: J. Chem. Soc., 1935, p. 1 844.
25. Hughes, E. D., Ingold, C. K. şi Taber, N. A. În: J. Chem. Soc., 1940, p. 949.
26. Baker, J. W. şi Hemming, M. L. În: J. Chem. Soc., 1942, p. 191.
27. Pauling, L., Brockway, L. O. şi Beach, J. Y. În: J. Am. Chem. Soc., 57, 1935, p. 2 705.
28. Zelinski, N. D. şi Glinka, N. L. În: J. Rusk. Him. Obsc., **43**, 1911, p. 1 084.

Universitatea-Bucureşti. Facultatea de chimie. Laboratorul de sinteze organice

I. Moldovan, Marinela Man, şi Ariadna Neciu

UNELE ASPECTE PRIVIND OBŢINEREA ÎNGRĂŞĂMINTELOR DE TIP POLIFOSFAŢI DE AMONIU DIN ACID SUPERFOSFORIC

Folosirea îngrăşămintelor minerale în cantităţi mereu crescînde ridică cerinţe noi faţă de sortimentul lor, atît din punctul de vedere al eficacităţii cît şi al reducerii cheltuielilor legate de ambalaj, transport, depozitare şi încorporare în sol.

O cale de rezolvare a acestor probleme o constituie utilizarea îngrăşămintelor complexe concentrate, obţinute la un preţ de cost cît mai scăzut.

Dintre îngrăşămintele complexe cu azot şi fosfor sub formă de săruri uşor asimilabile de către plante, polifosfaţii de amoniu reprezintă îngrăşămîntul cel mai concentrat cunoscut pînă în prezent.

Produsul, fabricat actualmente în instalaţie-pilot, se obţine prin amonizarea acidului superfosforic, o materie primă cu utilizări recente în industria îngrăşămintelor şi care a permis obţinerea unora dintre cele mai concentrate îngrăşăminte lichide sau solide.

Polifosfaţii de amoniu sînt complet solubili în apă şi conţin o parte importantă din P_2O_5 sub formă poli. Proprietăţile lor fizico-chimice bune, precum şi compatibilitatea cu majoritatea celorlalte îngrăşăminte minerale fac ca polifosfaţii de amoniu să fie folosiţi ca atare, dar mai ales în amestec, fie pentru corectarea concentraţiei în P_2O_5, fie pentru fabricarea celor mai variate tipuri de îngrăşăminte concentrate.

Pe de altă parte, datorită prezenţei polifosfaţilor, care reţin în soluţie impurităţile prezente în acidul fosforic obţinut pe cale umedă, atît acidul superfosforic cît şi produsul solid şi lichid obţinut la amonizare sînt folosite la fabricarea îngrăşămintelor lichide limpezi.

Sărurile de amoniu obţinute prin reacţia dintre amoniacul gaz şi acidul superfosforic conţin un procent mai mare de substanţe nutritive — 73—77% — în comparaţie cu ortofosfaţii de amoniu care conţin în medie 64%.

În literatura de specialitate au apărut în ultimii doi ani lucrări în care se descriu metodele şi schemele de obţinere în pilot a polifosfaţilor de amoniu pe baza amonizării acidului superfosforic cu 76% P_2O_5 cu amoniac gaz la temperatura de 170—230°C.

În cadrul laboratorului de îngrăşăminte de la ICECHIM, s-a urmărit stabilirea condiţiilor de fabricare a produsului

Tabela 1

Componenţi	Superfosforic prin extracţie cu solvenţi		
	I	II	III
P_2O_5 total, %	68,4	71,84	75,5
P_2O_5 orto, %	52,9	41,52	33,5
P_2O_5 poli, % din total	22,7	42,0	55,6
F, %	0,31	0,2	0,16
Fe_2O_3, %	0,01	0,012	0,023
Al_2O_3, %	0,02	0,026	0,034
SO_3, %	4,1	4,6	4,86
Densitate la 20°C	1,935	1,9506	1,9703
Viscozitate la 20°C, cP	841	1 340	1 695

15 : 58 pornind de la acidul superfosforic obţinut prin extracţie cu solvenţi şi în mod deosebit influenţa presiunii asupra gradului de amonizare.

Încercările de laborator privind obţinerea polifosfaţilor de amoniu s-au efectuat cu diverşi acizi superfosforici, consideraţi mai interesanţi din punctul de vedere al compoziţiei şi proprietăţilor fizice. În tabela 1 se redau compoziţia chimică şi proprietăţile fizice ale acizilor polifosforici folosiţi.

Neutralizarea acizilor superfosforici s-a efectuat cu amoniac gazos într-un balon de sticlă cu trei gîturi, capacitatea 0,5 l, prevăzut cu un agitator cu turaţie reglabilă de 1 000—3 000 rot/min. Durata fiecărei încercări a fost de 4 ore. Atît acizii iniţiali cît şi produsele obţinute la amonizare au fost analizaţi pentru a se determina conţinutul de anhidridă fosforică şi amoniac. Analiza cantitativă a P_2O_5 total şi sub formă orto s-a făcut după metoda cu mixtura de magneziu ca pirofosfat de magneziu; anionii piro-, tripoli-şi tetrapolifosfat s-au determinat prin cromatografie pe strat subţire, iar amoniacul prin distilare.

Primele încercări au arătat că în timpul amonizării, datorită creşterii viscozităţii topiturii o dată cu *p*H-ul de amonizare, este necesar un mic adaos de apă, şi anume circa 5% faţă de greutatea acidului luată în lucru. Această apă se adaugă după ce *p*H-ul de amonizare a ajuns la 3,5, pentru a se evita hidroliza acizilor polifosforici, lucru nemenţionat în literatura de specialitate.

Întrucît reacţia dintre acidul superfosforic şi amoniacul gazos este puternic exotermă, căldura degajată fiind aproximativ de două ori mai mare decît în cazul acidului ortofosforic, temperatura în timpul amonizării ajunge la 160—210°C, în funcţie de concentraţia acidului şi *p*H-ul de amonizare.

În acest caz se elimină apa, astfel încît produsul solid amonizat, cu un conţinut sub 1% apă, nu mai este necesar a fi uscat.

Prin amonizarea acidului superfosforic II (tabela 1) cu un conţinut de 71,84% P_2O_5 total, cu amoniac gazos, cu o viteză de 0,28 kg NH_3/kg P_2O_5. h, la diverse *p*H-uri şi la presiunea normală, s-au obţinut rezultatele menţionate în tabela 2.

După cum rezultă din datele prezentate în tabela 2 reiese că, în funcţie de gradul de neutralizare a acidului fosforic, se pot obţine diverse tipuri de îngrăşăminte solide cu raport $N:P_2O_5$ variabil, cuprins între 1:8,86 şi 1:4,09.

Pierderile de azot cresc cu *p*H-ul de amonizare, respectiv cu gradul de neutralizare, avînd valori cuprinse între 0,08 şi 2,3%.

Analiza produselor obţinute arată că se formează un amestec de orto-, piro- şi tripolifosfat de amoniu, proporţia între componenţi fiind foarte apropiată de aceea din acid, cu toate că se adaugă apă.

S-a constatat, de asemenea, că la un grad mic de amonizare îngrăşămîntul obţinut se prezintă sub forma unei mase amorfe, lipicioase, cu tendinţe pronunţate de aglomerare.

Spre deosebire de indicaţiile din literatura de specialitate, care arată că pentru a avea pierderi minime de amoniac amonizarea trebuie făcută la o presiune de 1,7—2,4 at, în acest caz s-au constatat că acest lucru nu este necesar; mărirea presiunii

Tabela 2

Nr. crt.	Temperatura de amonizare, °C	pH-ul de amonizare	Analiza produsului, %					Raport N : P_2O_5, greutate	Pierderi N, %	Total elemente nutritive N + P_2O_5
			P_2O_5 total	P_2O_5 orto	SO_4	N_{NH_3}	H_2O			
1	138	3,5	67,2	39,81	4,5	7,58	—	1 : 8,86	0,08	74,78
2	142	4,2	65,2	38,2	4,32	9,55	1,05	1 : 6,82	0,12	74,75
3	154	5,8	64,04	37,7	4,41	11,30	0,80	1 : 5,66	0,32	75,34
4	168	6,2	63,24	37,12	4,25	13,56	0,75	1 : 4,66	1,12	76,8
5	185	6,6	62,1	36,75	4,1	14,82	0,54	1 : 4,18	1,5	76,92
6	198	6,8	61,2	35,4	4,18	14,93	0,37	1 : 4,09	2,3	76,13

Tabela 3

Nr. încercării	Temperatura de amonizare, °C	Compoziția acidului, %			d_{20}	Viscozitatea la 20°C, cP	Analiza produsului, %			N_{NH_3}	Pierderi N,%	Total elemente nutritive N+P_2O_5
		P_2O_5 total	P_2O_5 orto	P_2O_5 poli / P_2O_5 total			P_2O_5 total	P_2O_5 orto	P_2O_5 poli / P_2O_5 total			
1	176	68,4	52,9	22,7	1,935	841	59,6	46,7	21,4	14,2	0,93	73,8
2	198	71,84	41,52	42	1,9506	1 340	60,5	36,0	40,5	15,42	1,85	75,9
3	205	71,84	41,52	42	1,9506	1 340	60,2	36,1	40,4	15,3	2,1	75,5
4	201	75,5	33,5	55,6	1,9703	2 110	63,2	28,6	54,8	15,8	2,2	79,0
5	203	75,5	33,5	55,6	1,9703	2 110	64,1	29,1	54,6	15,7	2,3	79,8
6	210	79,8	8,20	90,0	2,041	3 140	65,2	7,04	89,3	16,3	2,7	81,5

aduce după sine numai o creștere corespunzătoare a gradului de neutralizare, respectiv a raportului N:P_2O_5; mărind viteza de amonizare, pentru același *p*H final de 6,7—6,8, compoziția produsului a rămas aproximativ aceeași, raportul N:P_2O_5 încadrîndu-se în limitele 1:3,89—1:4,09.

În figura 1 se prezintă variația pierderilor de NH_3 cu viteza de amonizare atunci cînd viteza de agitare a topiturii a fost de 2 000 rot/min.

În urma încercărilor efectuate s-au stabilit ca optime următoarele condiții:

— viteza de amonizare: 0,281 kg NH_3/kg P_2O_5 . h;
— viteza de agitare: 2 000—2 500 rot/min;
— *p*H-ul de amonizare: 6,6—6,7;
— apă adăugată egală cu 4—5% față de greutatea acidului după ce *p*H-ul ajunge 3,5;
— temperatura este cea rezultată din reacție și este cuprinsă între 195 și 210°C.

Lucrînd în aceste condiții, cu diverși acizi superfosforici cu conținut variabil de P_2O_5 total și sub formă poli, s-au obținut diverse tipuri de îngrășăminte cu conținut total de substanță activă cuprins între 73,8 și 82,3%. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabela 3.

Acizii polifosforici hidrolizează în timpul amonizării în proporție de 1—2%. Pierderile de amoniac cresc o dată cu conținutul de acizi poli, datorită pe de o parte creșterii temperaturii, iar pe de altă parte tensiunii de vapori a amoniacului, care se mărește cu conținutul de P_2O_5 sub formă poli.

O dată cu creșterea concentrației acidului superfosforic se micșorează aparent și gradul de amonizare. Conținutul ridicat de P_2O_5 condiționează o greutate moleculară mai mare a produsului în comparație cu ortofosfații de amoniu și, în consecință, duce la o micșorare relativă a conținutului procentual de amoniac în compoziția lor.

Produsele rezultate la amonizare, de compoziția dată anterior, se prezintă sub forma unei topituri amorfe, foarte plastice, care cristalizează pe măsură ce se răcește. Plasticitatea este cu atît mai mare cu cît este mai mare conținutul de P_2O_5 sub formă de acizi polifosforici.

Analiza microscopică a materialului obținut a arătat că produsul constă din diverși componenți cristalini, cementați între ei de o fază amorfă, dintre care o parte au fost identificați pe această cale, și anume; fosfat mono- și diamoniacal, di- și tripirofosfat de amoniu monohidrat, precum și tripolifosfat de amoniu disubstituit.

Datorită timpului de răcire și de cristalizare relativ mare — circa 15 min — încercările de granulare a topiturii cu retur pe un granulator-taler de laborator nu au dus la rezultate mulțumitoare, granulele fiind plastice și lipindu-se ușor între ele.

Avînd în vedere că, în cazul granulării polifosfaților de amoniu, după cum rezultă din literatura de specialitate și după cum au constatat și autorii, nu se folosește apă, așa cum se obișnuiește la granularea majorității îngrășămintelor, această fază a procesului urmează a se stabili într-o instalație-pilot.

Se știe că unul dintre inconvenientele principale ale îngrășămintelor îl constituie tendința acestora de a se aglomera în timpul depozitării și că în general granularea și uscarea sînt mijloace de a reduce această aglomerare.

Întrucît produsul rezultat la amonizare conține o cantitate mică de apă, în medie 0,5—0,6%, valoare optimă în ceea ce privește comportarea la depozitare a îngrășămintelor, operația de uscare nu mai este necesară.

Probele efectuate privind aglomerarea în timpul depozitării a granulelor de polifosfați de amoniu cu diametrul de —2+4 mm, păstrate la o presiune de 6,8 kg/cm², corespunzătoare cu aceea la care este solicitat îngrășămîntul atunci cînd este depozitat în stive de 12 saci, au arătat că după o lună de depozitare produsul se prezintă în condiții bune. Nu s-au constatat tendința de aglomerare a granulelor și nici prăfuirea lor, deoarece rezistența granulelor este mare, și anume 1,7—2 kg/granula cu diametrul de 30 mm.

Încercările de higroscopicitate s-au făcut în laborator, urmărind în timp creșterea în greutate a granulelor cu diametrul de —2 +4 mm expuse la o umiditate relativă de 65 și 85%, la temperatura camerei.

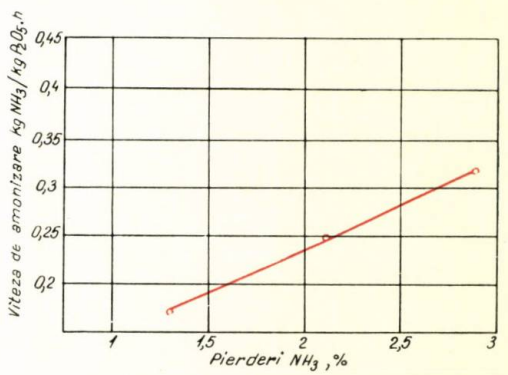


Fig. 1. Variația pierderilor de NH_3 cu viteza de amonizare.

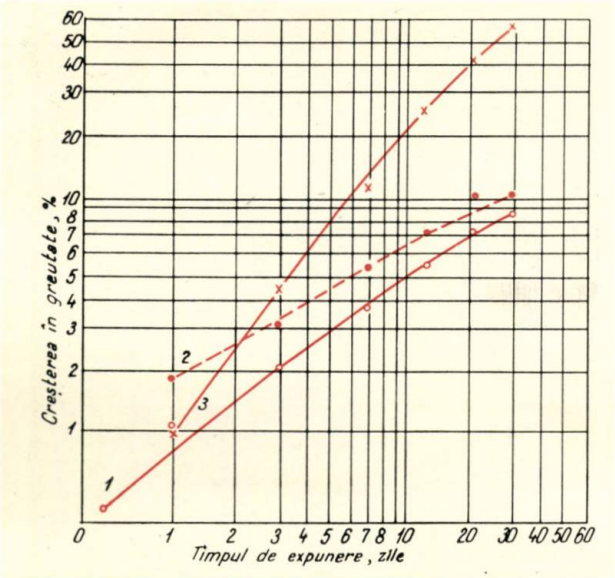


Fig. 2. Variaţia creşterii în greutate a diverselor îngrăşăminte la umiditatea relativă de 85%:
1 — polifosfaţi de amoniu (0,5% H_2O); *2* — fosfaţi de amoniu (0,71% H_2O); *3* — azotat de amoniu (1,44% H_2O).

S-au luat ca termen de comparaţie azotatul de amoniu granulat cu 1,44% H_2O — fabricat la Combinatul chimic-Făgăraş — şi fosfatul de amoniu de tipul 17—50—0, cu umiditate 0,71%, obţinut în laborator din acid fosforic cu 38—40% P_2O_5.

Din datele prezentate în figura 2 rezultă că polifosfaţii de amoniu au absorbit o cantitate de apă mai mică decît fosfaţii de amoniu. Faţă de azotatul de amoniu, care se ia de obicei ca termen de comparaţie, cantitatea de apă absorbită după 30 de zile a fost de aproape şase ori mai mică.

Primele încercări orientative făcute în casa de vegetaţie privind valoarea agronomică a polifosfaţilor de amoniu au arătat că aceştia au dat un spor de recoltă mai mare decît superfosfatul şi azotatul de amoniu.

Concluzii

1. Din reacţia acidului superfosforic — cu conţinut variabil de P_2O_5 sub formă poli — cu amoniac gazos, la presiunea atmosferică şi la temperatura rezultată din reacţie, se pot obţine polifosfaţi de amoniu care reprezintă un amestec de orto-, piro- şi tripolifosfaţi şi care conţine 14—16% NH_3 şi 59,6—65,2% P_2O_5.

2. Mărirea presiunii de lucru duce la mărirea gradului de amonizare, pierderile de amoniac fiind în acest caz de 3—4%.

3. Acidul superfosforic cu un conţinut de 70—72% P_2O_5, obţinut prin extracţie cu solvenţi, duce la polifosfaţii de amoniu cei mai interesanţi atît din punctul de vedere al substanţelor nutritive cît şi al proprietăţilor fizice.

4. Studiul fizico-chimic al polifosfaţilor de amoniu obţinuţi din acidul menţionat a arătat că aceştia sînt stabili în timp, nu sînt higroscopici şi se comportă bine la depozitare, respectiv nu se aglomerează sau nu se prăfuiesc.

5. Conţinutul ridicat în substanţă activă 70—80% face ca polifosfaţii de amoniu să fie un îngrăşămînt de viitor, care merită a fi luat în consideraţie, putînd fi utilizat atît ca îngrăşămînt cu fosfor la corectarea conţinutului de P_2O_5 al celor mai variate tipuri de îngrăşăminte, precum şi ca mijloc de blocare a impurităţilor din îngrăşămintele lichide obţinute din acid fosforic pe cale umedă.

Bibliografie

1. Gestinger, I. G., Siegel, M. R. şi Manm, H. C. În: Journ. of Agric. and Food Chem., **10**, nr. 4, iul.-aug. 1962, p. 341—344.
2. Slack, A. V. În: Farm. Chem. nr. 11, noiemb. 1962, p. 16—20.
3. Korenikov, D. A. În: Him. promiş. nr. 6, iun. 1963, p. 469—472.
4. Kubasova, L. V. În: J. prikl. himii, nr. 5, mai 1964, p. 955—959.
5. Bell, R. N. În: Anal. Chem. **24**, 1950, p. 1 997.
6. Huhti, A. L. şi Gartaganais, A. P. În: Canad. Journ. of Chem. **34**, 1956, p. 785—797.
7. Moldovan, I. şi Man, M. În: Rev. Chim., **14**, nr. 8, aug. 1963, p. 437—443.
8. Wakefield, Z. T. şi Egan, E. P. În: Journ. of Agric, and Food Chem., **10**, nr. 4, iul.-aug. 1962, p. 344—346.

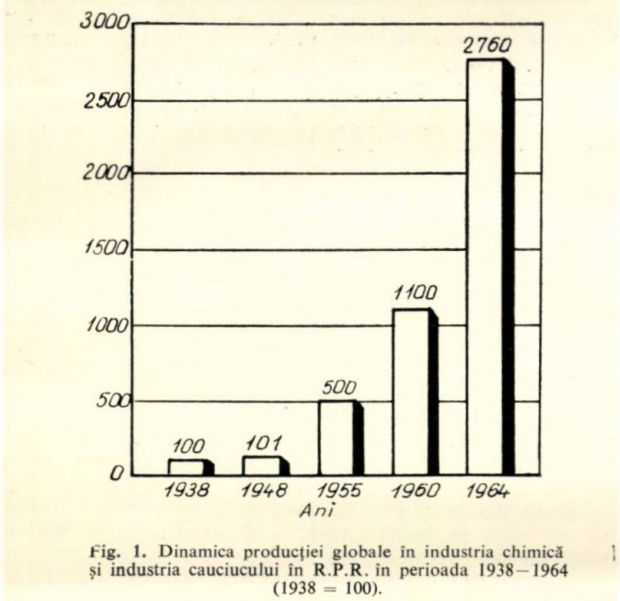


Fig. 1. Dinamica producţiei globale în industria chimică şi industria cauciucului în R.P.R. în perioada 1938—1964 (1938 = 100).

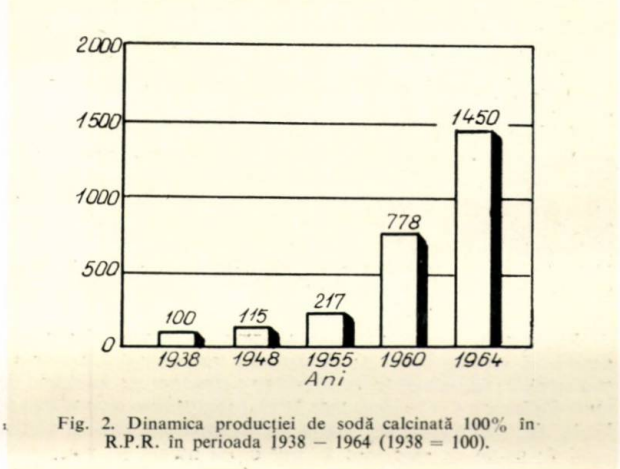


Fig. 2. Dinamica producţiei de sodă calcinată 100% în R.P.R. în perioada 1938 — 1964 (1938 = 100).

Valeria Purice

Fermentația metanică a nămolului din apele reziduale în cadrul stației de epurare a Fabricii de antibiotice-Iași

În toate ramurile industriei fermentative și în special în fabricile de antibiotice rezultă o cantitate mare de ape reziduale. Aceste ape reziduale sînt încărcate cu impurități atît în stare de suspensie sau în stare coloidală, cît și dizolvate de natură organică și anorganică. Ele pot da cursurilor de apă în care se varsă o colorație caracteristică, un miros particular și pot fi toxice pentru vietățile acvatice.

Apele reziduale conținînd cantități mari de substanțe organice în soluție și suspensii sînt fermentabile. Purificarea în vederea evacuării lor în rîul receptor este o problemă importantă. Procentul ridicat de impurități organice din aceste ape se datorește unor cauze numeroase, printre care:

— mediilor de cultură care conțin în cantități apreciabile extract de porumb, amidon, glucoză, lactoză, făină soia, săruri minerale, din care o parte rămîne în apele reziduale împreună cu produșii de metabolism ai microorganismelor din producția de penicilină, aureociclină, tetraciclină, streptomicină și vitamina B_{12};

— apelor reziduale de la secțiile de extracție și regenerare a solvenților care conțin cantități mici de acetat de butil, butanol, metanol, acid oxalic etc.; de asemenea, substanțelor minerale, ca sulfați, fosfați, carbonați, azotați, cloruri și altele, și compușilor care se formează din reacțiile dintre aceste substanțe.

Bazinul natural de deversare din cadrul fabricii noastre are un debit mic de apă, din care cauză apele reziduale ar putea distruge complet flora și fauna acestui rîu. Se impune, deci, purificarea acestor ape reziduale care în amestec cu apa rîului Bahlui să realizeze o concentrație de impurități în limitele admise.

Îndepărtarea impurităților enumerate se face într-o instalație complexă de epurare, apele reziduale fiind supuse unui tratament biofizic (fig. 1).

Stația cuprinde următoarea schemă de tratare: bazine de aerare și omogenizare *1*; decantoare orizontale (decantoare primare) *2*; distribuitor la biofiltre (dozator) *3*; biofiltre de mare încărcare *4*; clarificatoare finale (decantoare secundare) *5*; bazin de recirculație *6*; stație de pompare a apei și nămolului *7*; stație de clorinare *8*; paturi de uscare *9*; rezervoare de metan *10*; gazometrul *11*.

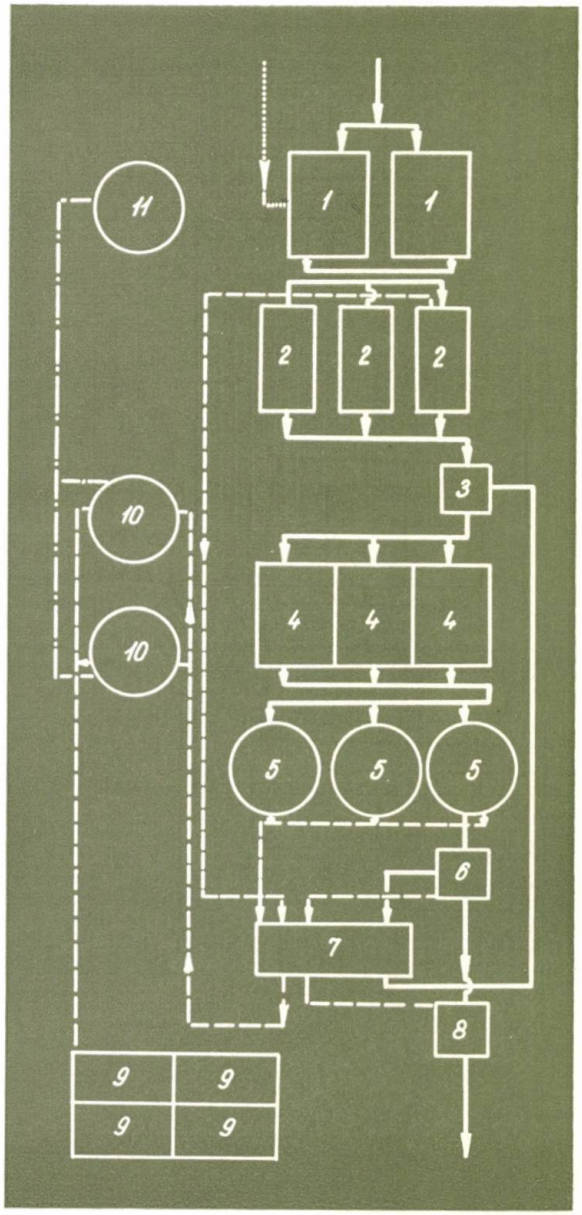


Fig. 1. Schema instalației pentru fermentația metanică a nămolului: *1* — bazine de aerare; *2* — decantoare; *3* — distribuitor biofiltre; *4* — biofiltre; *5* — clarificatoare; *6* — bazine de recirculație; *7* — sala de pompare; *8* — stația de clorinare; *9* — paturi de uscare; *10* — rezervoare de metan; *11* — gazometru; —— ape reziduale; — — — — nămol; — · — · — · — gaz metan; · · · · · · aer.

Apele industriale împreună cu apele menajere vin din fabrică prin cădere liberă pe o distanță de circa 800 m la stația de epurare, cu un debit de circa 1 500—2 000 m³/zi. Apa intră în bazinele de aerare, de unde, printr-o rigolă de beton armat acoperită cu plăci de beton, intră în decantoarele primare. Din decantoare, printr-o rigolă, apa trece în dispozitivul distribuitor, de unde este trimisă intermitent spre biofiltre. De la biofiltre, printr-o rigolă, apa trece la bazinele de clarificare finală, apoi în bazinul de recirculare, de unde se pompează cu ajutorul pompelor în dispozitivul distribuitor în biofiltre, dublînd astfel încărcarea patului bacterian și diluînd apa care vine din decantoare.

După efectuarea unui ciclu complet, apa pleacă prin stația de clorinare în bazinul natural, parcurgînd o distanță de circa 1,5 km.

Nămolul rezultat de la decantoarele primare și secundare este colectat în cuvele de nămol, și apoi este pompat în rezer-

voare de metan în vederea fermentației. Nămolul fermentat este evacuat pe paturile de uscare.

Gazul metan rezultat din fermentația nămolului este captat în gazometru. Prin epurare se urmărește:

— diluarea apelor de scurgere prin decantare mecanică;

— mineralizarea substanțelor organice în biofiltre și rezervor de metan;

— distrugerea bacteriilor din apă prin clorurare.

În această lucrare se vor arăta modul și metodele folosite pentru obținerea gazului metan din fermentația nămolului din fabrica noastră.

În literatura de specialitate se găsesc referate cu date informative, care tratează problema digestiei anaerobe a nămolurilor, și ele au fost aplicate în munca noastră zi de zi.

Procesul biochimic al fermentației metanice

Nămolul este format din:

— constituentul principal, fracțiunea solubilă în eter, care este supusă acțiunii biologice de natură lipidică;

— extractul solubil în apă rece și caldă care conține zaharuri, aminoacizi, acizi organici, amidon, tananți și pectine;

— fracțiunea solubilă în alcool care conține ceară, rășini și alcaloizi.

Digestia nămolului este un proces anaerob în care nămolul este lichefiat, gazificat și mineralizat. Scopul digestiei anaerobe a nămolului este de a stabiliza natura organică, de a distruge bacteriile patogene și a deshidrata, reducînd volumul și ușurînd ultima depunere pe paturile de uscare. Fazele principale ale procesului de fermentație metanică sînt: lichefierea și gazificarea.

Lichefierea. Procesul are loc prin hidroliza componentelor nămolului care se realizează prin intermediul enzimelor extracelulare. Aceste enzime sînt secretate de microorganisme în mediul cu care vin în contact și asupra căruia ele acționează.

Produsele hidrolizate difuzează direct în celulă unde sînt utilizate. Lichefierea poate fi considerată ca o fază preliminară în prepararea hranei microorganismelor în vederea descompunerii finale, adică producerea gazului și distrugerea materialului.

Gazificarea este un proces intracelular. În condiții bune de fermentare ambele faze se petrec cu aceeași viteză în mod simultan. Organismele în digestie pot trece prin unele trepte de transformare, dînd produse finale care pot fi fermentate mai departe.

În digestia nămolului s-a observat o relație inversă între conținutul procentual de bioxid de carbon și cel de gaz metan.

Transformarea materiei organice are loc în două stadii, fiecare stadiu de transformare fiind realizat de către un anumit grup de bacterii. Mai întîi natura organică este descompusă în acizi aminici și alcooli, și în ultima etapă de transformare aceștia sînt descompuși în gaz metan și bioxid de carbon.

În continuare se redă procesul de descompunere pentru componentul principal al nămolului.

Descompunerea lipidelor. Mecanismul anaerob al descompunerii grăsimilor este cel mai important în tratarea apelor uzate și ele sînt considerate ca precursorii principali ai metanului în digestia nămolului. Prin β-oxidarea grăsimilor se produc acid acetic și un acid gras care are doi atomi de carbon mai puțin;

acid stearic (18 C) → acid palmitic (16 C) + CH_3-COOH;
acid butiric (4 C) → $2CH_3-COOH$.

Acidul acetic este complet scindat în metan și bioxid de carbon:

$$CH_3-COOH \longrightarrow CH_4 + CO_2.$$

Descompunerea zaharurilor. Prin fermentarea anaerobă a zaharurilor rezultă diferite produse, cum sînt alcooli, CO_2, CH_4 și H_2. Compusul intermediar este acidul piruvic:

$$\text{Glucoză} \longrightarrow \underset{\underset{\text{acid lactic}}{\underset{|}{\text{COOH}}}}{\underset{|}{\text{CHOH}}}{}^{\underset{|}{\text{CH}_3}} \longrightarrow \underset{\text{acid piruvic}}{CH_2=COH-COOH} + H_2$$

$$CH_3-CO-COOH \longrightarrow \overset{\overset{|}{CH_3}}{\underset{\underset{H}{\diagdown}}{C=O}} + CO_2$$

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\diagup\!\!=}}{\underset{\underset{H}{\diagdown}}{C}} \xrightarrow{-H_2} CH_3-CH_2OH$$

$$2\,CH_3-CH_2OH \longrightarrow CO_2 + 3\,CH_4$$

Descompunerea proteinelor. Compușii principali cu azot din apele uzate sînt: proteinele, resturile azotoase și produsele de degradare a proteinelor. Bacteriile descompun aminoacizii rezultînd produse finale care depind de condițiile mediului:

— la $pH < 7$ aminoacizii sînt decarboxilați în amine;
— la $pH > 7$ aminoacizii sînt dezaminați;

$R-CHNH_2-COOH + H_2O \longrightarrow R CHOH-COOH + NH_3$
dezaminare hidrolitică;

$R-CHNH_2-COOH + 2H = R-CH_2-COOH + NH_3$
dezaminare reducătoare;

$R-CH_2-CHNH_2-COOH \longrightarrow R CH=CHCOOH + NH_3$
descompunere la acizi grași nesaturați.

Amoniacul rezultat din dezaminare este utilizat ca sursă de azot anorganic. Acizii grași rezultați sînt apoi descompuși de bacteriile metanice după metoda expusă.

S-a constatat că fermentația metanică reprezintă un proces de reducere a bioxidului sau oxidului de carbon cu hidrogen molecular sau cu hidrogen rezultat din substanța organică a procesului de hidrogenare.

Această fermentație este condiționată de activitatea combinată a unui amestec de culturi de diferite specii de bacterii. Pentru fermentație nu se folosesc culturi metanice pure, ci îmbogățite și cumulate, care dau rezultate mai bune.

Din nămolul activ s-au selecționat foarte multe tulpini de diferite bacterii metanice care sînt răsîpndite în natură, ca: sarcină metanică, *micrococcus Mazei* — Barker, *bacterium Söehungern* — Barker, bacilul coli, aerobacter, *propini bacterium, clostridium, proteus vulgaris, lactobacillus, methanobacterium formicicum* etc.

Fermentația metanică poate fi influențată de anumite substanțe minerale și organice care au acțiune toxică asupra microorganismelor. Acestea sînt:

crom trivalent	peste 25 mg/l;
crom hexavalent	peste 3 mg/l;
cupru	peste 20 mg/l;
plumb	peste 50 mg/l;
acetonă	peste 0,2 g/l;
toluen	peste 0,2 g/l;
alcool amilic	peste 0,1 g/l;
benzen	peste 0,2 g/l.

Sulfații care sînt reduși la sulfuri întîrzie fermentația și determină formarea unor mari cantități de acizi volatili.

În stația de epurare de la Fabrica de antibiotice sînt în funcțiune ca instalație de prelucrare a depunerilor din diverse operații două rezervoare de metan, cu o cameră de comandă și pompe de nămol, care să asigure amestecarea nămolului în condiții anaerobe.

Rezervoarele de metan sînt rezervoare de beton îngropate parțial în pămînt, cu fund conic și prevăzute cu dispozitive de captare a gazelor combustibile care se degajă în timpul fermentației. Capacitatea de lucru a fiecărui rezervor de metan este de 160 m^3 nămol.

Partea care iese din pămînt este protejată contra pierderilor de căldură printr-o izolație termică. Pentru a se menține căldura necesară fermentării, rezervorul este prevăzut cu două serpentine de încălzire.

Pompele de recirculare a nămolului au rolul de a amesteca și de a distruge stratul flotant care se formează deasupra nămolului și care împiedică procesul de fermentație.

Bazinele au cîte un acoperiș (dom) sub care se acumulează gazul, și apoi se înmagazinează într-un gazometru mare de 50 m^3 capacitate. Domurile trebuie etanșate cu ulei sau apă, orice neglijență putînd provoca explozii grave.

Nămolul rezultat din decantarea apelor reziduale ale fabricii noastre are un caracter predominant organic şi se pretează procesului de fermentaţie.

Alimentarea rezervoarelor de metan se face zilnic cu nămol proaspăt din decantoarele primare şi secundare, după ce colectează în prealabil în cuvele de nămol din sala pompelor. Nămolul proaspăt este vîscos, se pompează greu şi cedează greu apa.

Progresul fermentaţiei normale alcaline a depunerilor se numeşte fermentaţie metanică; se caracterizează printr-o reacţie neutră, pH = 7—7,5, la o temperatură de 35—40°C.

Pentru a se asigura un proces normal de fermentaţie metanică trebuie respectate următoarele condiţii:

— Un raport anumit între cantitatea de depuneri proaspete şi depuneri supuse fermentaţiei. Pentru amorsarea fermentaţiei metanice s-a lucrat cu următorul raport: s-a luat doza zilnică de încărcare de 1% pînă cînd acizii volatili au păstrat valoarea 2—3 g/l; cu doza 2%, pînă cînd acizii volatili păstrează valoarea 3—5 g/l; doza se măreşte treptat la 4%, apoi la 8%, iar acizii volatili se menţin la valoarea de ~ 3—4 g/l. Cu o doză de încărcare mai mare de 8% nu s-au făcut probe.

În timpul fermentaţiei se poate întîmpla ca cantitatea de acizi volatili să crească; în acest caz nu se mai introduce de loc nămol de alimentare circa 2—3 zile, şi ceilalţi parametri se păstrează constanţi pentru a limita dezvoltarea acestora.

Raportul dintre depunerile proaspete încărcate şi depunerile fermentate din rezervorul de metan se numeşte doză de încărcare zilnică.

— Amestecarea depunerilor pentru uniformizarea temperaturii şi nămolului. Această operaţie se efectuează prin recircularea nămolului timp de 6—7 ore pe zi, continuu, apoi se lasă să se producă digerarea şi să se separe apa de nămol (lichidul supernatant).

Înainte de a începe recircularea nămolului se elimină lichidul supernatant, deoarece nu este eficace întrucît organismele metanice se dezvoltă în sediment şi se găsesc în cantităţi mici în straturile superioare.

Prin amestecarea nămolului se produce o creştere a producţiei de gaz şi se distruge stratul dăunător care pluteşte deasupra nămolului, care împiedică procesul de fermentare, precum şi degajarea gazelor.

Amestecarea este un factor esenţial pentru o fermentaţie anaerobă, deoarece aduce deşeul adăugat în contact cu organismele, mărind utilizarea substratului de către bacterii producătoare de biogaz.

— Menţinerea temperaturii optime favorabile organismelor metanogene. Bazinele sînt încălzite cu abur direct prin serpentine la presiunea de 2 atm din centrala termică proprie a staţiei de epurare.

Temperatura optimă de fermentaţie care a dat rezultate pozitive a fost cuprinsă între 35 şi 40°C şi trebuie să fie aceeaşi pe toată adîncimea straturilor de fermentaţie. Depăşirea de 5—10°C nu influenţează fermentaţia.

Procesul fermentaţiei metanice este exoterm; temperatura mediului se menţine cîteva zile în şir fără a se mai introduce abur, deşi nămolul proaspăt de alimentare are o temperatură de ~ 18—20°C. Temperatura de 40°C în mediul de fermentaţie dezvoltă o microfloră care intensifică mult procesul de descompunere a substanţelor organice, mărind cantitatea de gaz.

Trecerea de la fermentaţia mezofilă spre fermentaţie termofilă nu îngreuiază mersul normal al fermentaţiei. Prin mărirea temperaturii reacţiile decurg mai repede, de asemenea cantitatea de biogaz eliminat se măreşte.

— Menţinerea pH-ului cuprins între 7 şi 8. La începutul fermentaţiei se introduce nămol cu un pH cuprins între 6 şi 6,5, şi atunci se adaugă lapte de var pînă la pH = 7. Timp de cîteva luni (2—3) pH-ul are tendinţa să scadă, iar cînd este nevoie se mai adaugă lapte de var, pentru a se dirija fermentaţia alcalină. Apoi pH-ul creşte singur fără adaos, deşi nămolul de alimentare introdus are pH=6. Acest fapt a dus la concluzia că fermentaţia se desfăşoară în etape: acidă neproductivă şi de fermentaţie metanică.

— Menţinerea unui conţinut de 92—96% apă. Acest lucru este necesar pentru distrugerea produselor în descompunere rezultate din procesul de fermentaţie.

Dacă conţinutul de apă este scăzut, 80%, produsele de descompunere se acumulează, fără a se distruge, şi fermentaţia devine mai înceată. În acest caz se elimină din rezervorul de metan o cantitate de nămol de la fund, introducîndu-se alt nămol proaspăt, cu conţinut mai mare de apă, ţinînd seama şi de procentul de încărcare a rezervorului de metan.

— Menţinerea unui mediu anaerob. Organismele metanice sînt strict anaerobe, totuşi cantităţi mici de aer nu afectează fermentaţia metanică din cauza cererii mari de oxigen a nămolului, însă introducerea de cantităţi mari de aer împiedică fermentaţia.

În timp ce se evacuează apa din nămol, trebuie observat ca în gazometru să existe gaz, deoarece atunci în rezervorul de metan se creează vid şi gazul ocupă locul. Dacă gazometrul este gol, atunci în locul gazului este absorbită apa de izolare a dornei (rezervorului de metan) şi pătrunde gazul din afară, ceea ce nu se recomandă.

În ciclul de fermentaţie se stabileşte un echilibru în care concentraţiile substanţelor nutritive ale substratului şi produsele metabolice sînt menţinute constant prin:

a) Îndepărtarea unui volum egal din mediul fermentat sau parţial fermentat.

b) Adăugarea de mediu proaspăt.

Fermentaţia metanică distruge substanţele coloidale aflate în nămol; prin aceasta are loc o separare de apă, care se îndepărtează zilnic din spaţiul de fermentaţie. Această apă este foarte impură şi trebuie trimisă în canalul de intrare a apelor în staţie. După o perioadă de iniţiere, un bazin de fermentare anaerobă are o floră bacteriană activă aclimatizată mediului specific.

În cazul cînd aceste condiţii nu pot fi respectate, în locul fermentaţiei metanice au loc fermentaţia acidă, pH=5 sau 6, formarea de spumă şi degajarea de gaze cu conţinut de H_2S, CO_2 şi N. Depunerile sînt de culoare galbenă, cu miros respingător. În astfel de cazuri se micşorează doza de încărcare a rezervorului de metan sau, mai bine, se opreşte şi se introduce var. Dacă nu dă rezultate, rezervorul se goleşte, se spală bine cu apă şi este pus din nou în funcţiune. La darea în funcţiune a unui rezervor de metan alimentarea se face obişnuit, cu o cantitate de nămol provenit din clarificatoarele finale sau dintr-un decantor cu etaj (Imhoff) care a suferit un început de fermentaţie (circa 1/4 din rezervorul de metan), apoi se introduce treptat nămol proaspăt din decantoarele primare după procedeul expus. Nămolul adăugat zilnic este colectat de la un debit de 1 000 m³ apă reziduală/zi.

În staţia de epurare fermentaţia metanică se efectuează în două trepte. Fermentaţia în două stadii prezintă avantaje. Nămolul din primul stadiu nu separă o apă limpede, totuşi se separă cea mai mare parte din cantitatea de apă reţinută de nămol, iar degajarea de gaze este incompletă.

În treapta a doua se trimite nămol parţial fermentat din treapta 1 şi acolo se desăvîrşeşte fermentaţia începută în prima instalaţie.

Prima operaţie este de a elimina apa de nămol din ambele rezervoare de metan, apoi completarea treptei a doua cu nămol recirculat din treapta 1 şi la urmă se introduce nămol proaspăt în treapta 1.

Pînă la obţinerea rezultatelor de tratare a nămolurilor după procedeul arătat s-au efectuat de către autori mai multe experimentări păstrînd invariabili unii parametri şi observînd influenţa celui variabil asupra fermentaţiei. S-au ţinut invariabile doza de alimentare, timpul de recirculaţie şi pH-ul, s-a variat temperatura de la 25 pînă la 40°C, obţinînd rezultatele din figura 2 cu privire la gradul de mineralizare în funcţie de temperatură.

Apoi s-au menţinut constante temperatura, timpul de recirculaţie, pH, s-a variat doza de alimentare cu nămol proaspăt şi s-au obţinut de asemenea unele rezultate în fermentaţie (fig. 3).

În ambele cazuri (atît creşterea temperaturii cît şi mărirea dozei de alimentare) procentul de cenuşă creşte prin mineralizarea avansată.

Iniţial s-a urmărit fermentaţia metanică numai într-un singur stadiu, apoi s-a trecut la fermentaţia în două stadii.

În procesul de fermentaţie s-a format o spumă, fapt care se datoreşte următoarelor cauze:

a) introducerii unei cantităţi prea mari de nămol proaspăt peste cel existent în spaţiul de fermentaţie;

b) conţinutului mare de zaharuri (amidon) în compoziţia nămolului;

c) abaterilor de la pH normal sau variaţiilor de temperatură;

d) cînd activitatea bacteriilor de fermentare producătoare de gaze este mărită;

e) prezenţei în mediul alcalin a mai multor grăsimi care saponifică.

Pentru a preveni formarea spumei se va ţine seama de condiţiile fermentaţiei normale: să se distrugă stratul superficial, să se încălzească bazinele de fermentaţie şi nămolul chiar de la început. Se poate folosi laptele de var.

Compoziţia gazelor de fermentaţie

Folosind procedeul expus s-a obţinut un gaz cu următoarea compoziţie:

CO_2, %	CH_4, %	H_2S, %
64–65	34–35	urme
40–41	59–60	urme
26–27	73–74	urme
25	75	urme

În fermentaţia metanică au loc reacţii chimice în care iniţial apare CO_2, apoi se reduce şi apare o creştere a CH_4 şi în final reducerea şi descreşterea netă a CO_2 cu creşterea bruscă a CH_4.

Acest gaz arde cu o flacără albăstruie.

Pentru controlul fermentaţiei se fac următoarele determinări:

— analiza compoziţiei nămolului de alimentare;

— analiza compoziţiei nămolului de prelucrare;

— analiza compoziţiei apei de nămol (lichid supernatant).

Determinările pentru nămolul de alimentare şi prelucrare sînt: temperatura; *p*H; umiditatea, %; substanţele volatile; cenuşa, %.

Din tabela 1 se observă că depunerile proaspete conţin în medie 80% substanţă organică, iar în rest cenuşă şi 96 % apă. Datorită acestui fapt procesul fermentativ va decurge mai repede şi va fi mai eficace.

Tabela 1

NĂMOL DE ALIMENTARE DIN TREAPTA I

Temperatură, °C	*p*H	Umiditate, %	Substanţe volatile, %	Cenuşă, %
18	6	97,5	77,9	22,1
17	6,5	98	81,2	17,8
14	6	96,1	71,6	27,4
15	6	96	71,8	28,2
13	6	97,6	78,1	19,5
16	6,6	97,5	77,2	22,8
20	6	96	75,5	24,5
20	6	94,6	83,9	16,1
25	6	97,6	78,1	19,5
21	6,5	96,3	84	16
23	6,5	96,7	80,4	19,6
21	6,5	94,3	76	24
19	6	96,4	74,6	25,4

Din tabela 2 se observă că nămolul în prelucrare în două stadii suferă modificări în ceea ce priveşte descompunerea substanţei organice de către bacteriile metanice.

În treapta a doua de fermentaţie substanţa organică scade în medie la valoarea 64,5 % faţă de treapta I, care are valoarea medie de 70 %, deci, în consecinţă, în treapta a II-a creşte procentul de cenuşă în medie la 35,5 %, fapt care se datoreşte unei mineralizări mai avansate.

În figura 4 sînt reprezentate curba de scădere a substanţelor organice din nămolul de alimentare şi din nămolul de prelucrare în stadiul I şi II şi curba de creştere a cenuşii în aceste stadii.

Umiditatea creşte de la următoarele valori medii:

umiditate, nămol, alimentare — 96 %;

umiditate, nămol, stadiul I — 98 %;

umiditate, nămol, stadiul al II-lea — 97 %.

Determinările pentru apa de nămol sînt: temperatura; *d*H; substanţe organice, mg/l; suspensii, mg/l; CBO_5, mg/l;

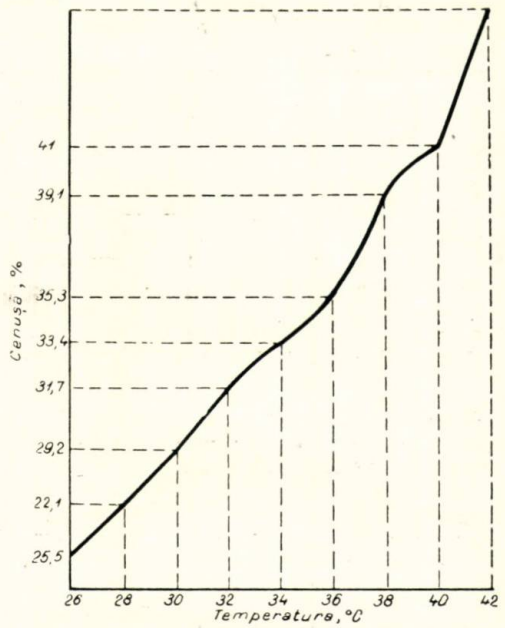


Fig. 2:
*p*H = 7,2; doza 1%.

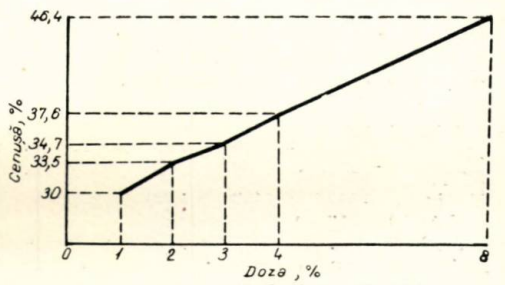


Fig. 3:
*p*H = 7,2; temperatura 32°C.

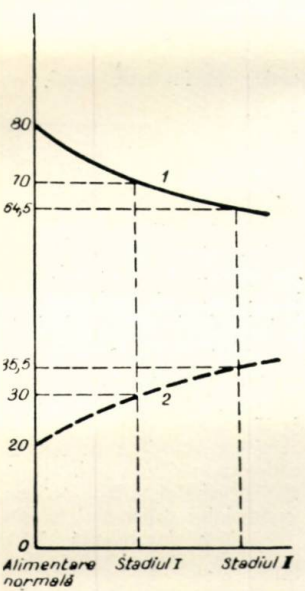


Fig. 4. Valoarea medie a substanţelor organice şi a cenuşii în timpul fermentaţiei metanice:
1—substanţe organice, %;
2—cenuşă, %.

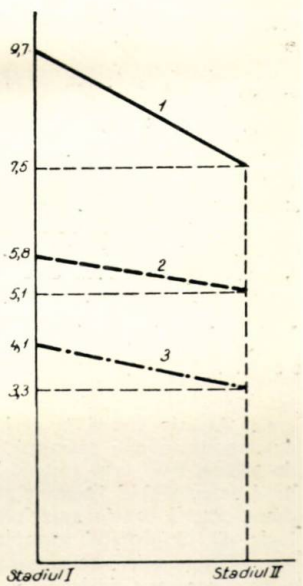


Fig. 5:
1—CBO_5, g/l; *2*—acizi volatili, g/l;
3—substanţe organice, g/l.

Tabela 2

NĂMOL DE PRELUCRARE

Treapta I					Treapta a II-a				
temperatură, °C	*p*H	umiditate, %	substanțe volatile, %	cenușă, %	temperatură, °C	*p*H	umiditate, %	substanțe volatile, %	cenușă, %
30	7	97,4	73,5	26,5	30	7	99	69	31
34	7	99	66,9	33,1	33	6,9	99	62,2	37,8
40	7	99,1	60,9	39,1	32	7	99	62,4	37,6
33	7	99	83,1	16,3	33	6,9	98,4	72,8	27,2
34	7	99,5	77,4	22,6	35	7	98,9	66,1	33,9
40	7	99,2	64,3	35,7	46	7	98,9	64,3	37,7
45	6,9	95	73,5	26,5	34	7	94,7	53,6	46,4
40	7	94,9	60,2	39,4	36	7	95,3	65,3	34,7
36	7	95,8	63,7	36,3	34	7	94,7	53,6	46,4
36	7	94	79	21	35	7	96	62	32
34	7	97,6	75,6	24,4	32	7	98,2	71,8	28,2
37	7	96,3	73,7	26,3	37	7	95,4	68	32
37	7	98	63,6	36,4	37	7	98,3	61,4	38,6

Tabela 3

LICHID SUPERNATANT (APĂ DE NĂMOL)

Treapta I							Treapta a II-a						
temperatură, °C	*p*H	substanțe organice, mg/l	CBO_5, mg/l	suspensii, mg/l	acizi volatili, g/l	alcalinitate, mg/l	temperatură, °C	*p*H	substanțe organice, mg/ml	CBO_5, mg/l	suspensii, mg/l	acizi volatili, g/l	alcalinitate, mg/l
38	6,9	2 780	11 100	796	6,5	2 282	28	6,9	2 717	9 800	580	5,7	2 448
39	6,5	2 370	11 500	424	6,9	1 901	34	7	2 212	9 000	1 380	5,4	2 282
37	7	2 528	8 500	400	5,4	2 241	31	7	3 160	6 900	1 620	5,5	2 075
33	7	5 340	15 200	9 858	5	1 701	32	7	3 160	7 500	580	4,6	1 867
43	7	5 372	9 500	6 856	5,3	3 720	43	7	2 496	5 100	1 092	5,2	2 945
46	6,9	2 148	5 400	698	5,9	1 891	42	6,9	2 275	2 600	920	5,3	2 015
39	6,5	5 435	6 000	1 392	5,6	2 790	37	7	5 182	5 100	2 838	4,8	4 340
40	7	3 160	11 000	1 020	7,3	4 030	39	7	2 686	8 200	900	6,2	3 410
40	7	5 214	9 300	1 200	7,1	4 250	38	7	4 582	8 200	1 100	6,2	4 500
38	7	2 938	9 200	1 866	6,7	4 000	36	7	2 528	7 000	1 426	5,9	3 000
37	7	6 130	11 400	4 268	5,1	3 000	37	7	3 665	8 500	2 910	4,7	2 500
37	7	4 202	10 000	3 640	4,8	4 400	36	7	3 381	9 300	3 920	4,1	3 000
37	8	6 572	8 000	3 020	4,2	3 250	36	8	4 866	9 900	858	3,3	2 500

acizi volatili, g/l, ca acid acetic; alcalinitate, mg/l, ca $CaCO_3$.

În tabela 3 sînt date analizele lichidului supernatant în cele două stadii de fermentație. Analizele sînt efectuate la apa de nămol brută (nefiltrată), în afară de determinările alcalinității care s-au făcut cu apă de nămol filtrată.

Din această tabelă se observă în stadiul al doilea de fermentație o scădere a acizilor volatili în medie cu 12 %, a substanței organice în medie cu 21 % și a CBO_5 (consum biochimic de oxigen) în medie cu 23 %. Alcalinitatea mediului s-a menținut în medie de ~ 2,8—3 g/l atît în treapta I cît și în treapta a II-a.

De asemenea se mai constată că în timpul fermentației nămolului se petrec reacții care caracterizează atît perioada acidă cît și perioada alcalină a fermentației prin variația acizilor grași. Aceștia suferă în perioada de fermentație alcalină o descompunere mai intensivă, o creștere bruscă a producerii de acizi volatili, care trebuie socotite ca o primă indicație a unui dezechilibru. Valoarea *p*H-ului și acizilor volatili servesc drept criterii pentru aprecierea controlului procesului tehnologic de fermentație metanică. Există o dependență între viteza fermentației metanice și temperatură, procesul de lichefiere și gazificare este grăbit.

În figura 5 sînt reprezentate curbele de scădere a CBO_5, acizilor volatili și substanțelor organice în cele două trepte de fermentație metanică.

Aceste analize permit urmărirea și aprecierea digestiei nămolului din rezervorul de metan, adică gradul de umiditate și gradul de mineralizare, și a nămolului fermentat, funcție de încărcarea zilnică.

Nămolul inițial se prezintă ca o masă semifluidă, de culoare cafenie, cu conținut de 94—97 % apă. Nămolul fermentat scade mult ca volum prin separarea apei și se caracterizează printr-un fluid de structură granuloasă neagră, se pompează ușor și are miros de asfalt.

Procedeul fermentării anaerobe a nămolului ca mijloc de prelucrare a suspensiilor de la decantarea primară și secundară este un procedeu avantajos prin faptul că rezultă o mare cantitate de gaze combustibile care pot fi folosite ca adaos la resursele energetice necesare stației de epurare pentru încălzirea rezervorului de metan și, în același timp, un procedeu eficace pentru epurarea apelor reziduale.

Digestia nămolului este o metodă acceptată pentru condiționarea nămolului înainte de evacuare.

Nămolul fermentat este depus pe paturi de uscare special amenajate, iar apa de nămol este drenată. Acest nămol uscat se poate folosi ca îngrășămînt valoros sau poate fi amestecat cu alte îngrășăminte în agricultură.

La obținerea acestor rezultate bune în fermentația metanică a contribuit cu indicații și metode de analiză Institutul de studii și cercetări hidrotehnice—București.

A. Spiliadis, Elena Bădic şi R. Neagoe

PREPARAREA 6-METOXI-2-AMINOBENZTIAZOLULUI

6-Metoxi-2-aminobenztiazolul prezintă importanţă deosebită ca intermediar în prepararea coloranţilor cationici, cuaternari, pentru fibre poliacrilonitrilice.

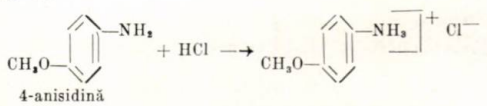
Astfel, se poate obţine din 6-metoxi-2-aminobenztiazol, utilizînd drept componentă de diazotare, prin cuplare cu *N*,*N*-dietilanilină (şi alchilare), un colorant cationic albastru cu foarte bune calităţi tinctoriale pentru fibre poliacrilonitrilice.

Din cercetarea datelor bibliografice rezultă că, pentru obţinerea 6-metoxi-2-aminobenztiazolului, pot fi luate în consideraţie, din punct de vedere tehnologic, numai două metode.

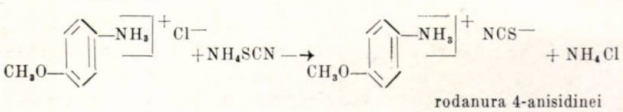
1. **Metoda oxidativă** [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11]

În faza I are loc trecerea aminei în 4-metoxi-fenil-tiouree prin stadiul intermediar de rodanură a aminei, iar în faza a II-a se oxidează derivatul alcoxi-feniltioureic cu protoclorură de sulf, brom, clor sau clorură de sulfuril, la 6-metoxi-2-aminobenztiazol. Procesul comportă două faze cu produşi izolabili:

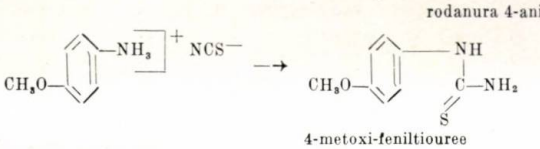
Faza I:



4-anisidină

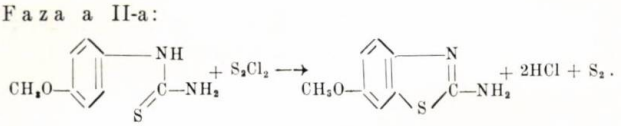


rodanura 4-anisidinei



4-metoxi-feniltiouree

Faza a II-a:



Faza I necesită circa 30 ore timp de reacţie, separarea 4-metoxi-feniltioureii şi uscare avansată. Randamentul obţinut în metoxi-feniltiouree brută este de 90% (cel obţinut de noi la verificarea reţetei a corespuns cu cel indicat în literatura de specialitate).

Faza a II-a se efectuează în cloroform, necesită un timp de reacţie de circa 20 ore, la care se adaugă şi operaţiile suplimentare de antrenare a cloroformului şi de purificare a 6-metoxi-2-aminobenztiazolului brut, în vederea obţinerii unui produs cu puritate acceptabilă. Un alt inconvenient la această fază constă în faptul că protoclorura de sulf, prin tendinţa pronunţată de descompunere cu vapori de apă din atmosferă, ridică probleme serioase de toxicitate şi coroziune. Atmosfera încărcată cu protoclorură hidrolizată poate fi uneori insuportabilă sau chiar mortală. Randamentul indicat de literatura de specialitate pentru faza a II-a este de circa 50—80% (faţă de 64% obţinut de noi la verificarea reţetei).

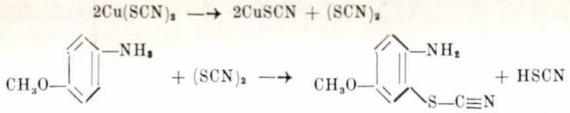
Randamentul global, pe ambele faze, este de circa 72% (indicat de literatura de specialitate) şi de circa 60% (la verificarea făcută de noi).

2. **Metoda rodanării** [12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19]

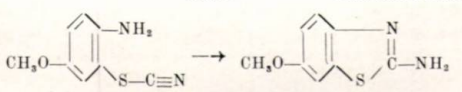
Aceasta constă în rodanarea aminelor aromatice cu rodan $(SCN)_2$ şi ciclizarea aminorodan-arilderivatului format. Ambele reacţii (rodanarea şi ciclizarea) au loc concomitent, în aceeaşi fază şi în acelaşi vas, după reacţiile:

$$2CuSO_4 + 4NH_4SCN \longrightarrow 2Cu(SCN)_2 + 2(NH_4)_2SO_4$$

$$2Cu(SCN)_2 \longrightarrow 2CuSCN + (SCN)_2$$



rodan 4-metoxi-2-rodan-anilină



6-metoxi-2-aminobenztiazol

Se remarcă faptul că descompunerea rodanurii cuprice în rodan şi rodanură cuproasă are loc treptat în decursul reacţiei. Aceasta se observă practic în deschiderea treptată a culorii, de la negru (culoarea rodanurii cuprice) la galben-maroniu (rodanura cuproasă are culoarea albă). De asemenea, ciclizarea rodanderivatului aromatic format are loc concomitent cu procesul de rodanare.

În cazul reacţiei cu rodan a aminelor aromatice substituite în poziţia *para* (cu grupe stabile), rodanarea are loc numai în poziţiile *orto* faţă de grupa amino, şi în funcţie de condiţiile de reacţie (cum se va vedea în continuare) se poate forma 2-rodan sau 2,6-dirodan-4-arilamină substituită în *para*.

Timpul de reacţie necesar la metoda rodanării este de circa 9 ore (faţă de circa 50 de ore la metoda oxidativă), toate reacţiile au loc într-o singură fază în absenţa solventului organic şi în prezenţa acidului acetic, ca mediu de reacţie, iar operaţiile de antrenare a solventului şi de purificare suplimentară a produsului finit sînt eliminate.

Se precizează faptul că în literatura de specialitate nu există o reţetă privind prepararea 6-metoxi-2-aminobenztiazolului prin metoda rodanării. Toate indicaţiile arătate sînt pentru alte amine (anilină,4-toluidină,4-fenetidină).

De asemenea, randamentul nu este indicat în literatura de specialitate pentru cazul rodanării 4-ansidinei. Pentru orientare, se redau în continuare cifrele de randament extrase din cîteva reţete de preparare a altor produşi. Astfel, se citează 78—80% la obţinerea rodan-anilinei, 50—98% pentru

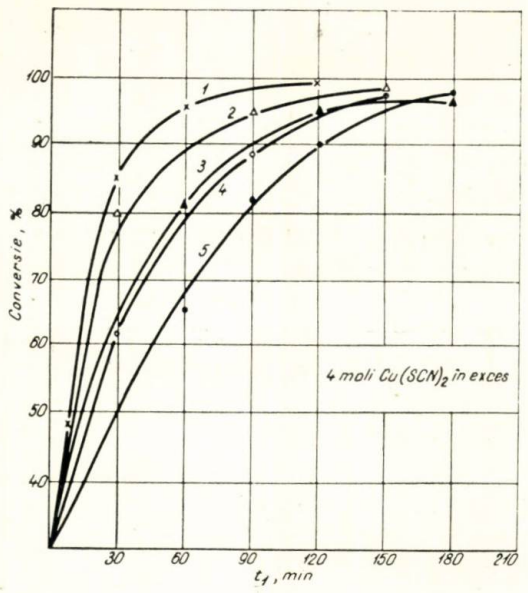


Fig. 1. Variaţia conversiei cu timpul de reacţie:
$1 - t_1 = 10'$ (şarja 1); $2 - t_1 = 30'$ (şarja 2); $3 - t_1 = 60'$ (şarja 3);
$4 - t_1 = 90'$ (şarja 4); $5 - t_1 = 120'$ (şarja 5).

derivatul benztiazolic al *p*-toluidinei şi 55–70% în cazul derivatului benztiazolic al 4-fenetidinei, randamentele fiind calculate faţă de amina introdusă iniţial.

Drept agent de rodanare se utilizează rodanura cuprică, fie preparată anterior şi introdusă în soluţia acidă de amină, fie preparată chiar în această soluţie dintr-o sare de cupru (clorură, sulfat etc.) şi rodanura alcalină (amoniu, sodiu etc.).

Date fiind avantajele tehnologice ale metodei rodanării faţă de cea oxidativă, aşa cum s-a arătat, cercetările noastre au avut drept scop perfecţionarea ei, în vederea obţinerii unor cifre optime de conversie şi randament şi a unei purităţi maxime a produsului finit tehnic. Se precizează încă odată că nu a existat o reţetă în literatura de specialitate pentru prepararea 6-metoxi-2-aminobenztiazolului pe calea rodanării şi a fost utilizată analogia cu prepararea unor produse similare, cum sînt: 6-metil sau 6-etoxi-2-aminobenztiazol.

I. Determinarea conversiei, randamentului şi purităţii produsului finit

Pentru determinarea conversiei (procente de amină reacţionată existente într-o probă luată la un moment dat din masa de reacţie) s-a utilizat o metodă de control analitic bazată pe diazotarea aminei (în cazul nostru 4-anisidina) rămasă nereacţionată la un moment dat al reacţiei.

6-Metoxi-2-aminobenztiazolul nu se diazotează cu soluţie de $NaNO_2$ $n/10$, datorită bazicităţii foarte reduse a aminoderivatului heterociclic. Aceasta face ca aminoderivatul benztiazolic în amestec cu 4-anisidină, în proba de analizat, să nu împiedice diazotarea finală a aminei aromatice.

Sărurile de cupru existente în proba de analizat dau dificultăţi la diazotarea analitică a 4-anisidinei. De aceea a fost necesar să se îndepărteze cuprul din proba de analizat. Se redă în continuare în mod succint metoda de control.

Se ia o probă din masa de reacţie (sub agitare puternică) care conţine amină nereacţionată (4-anisidină), rodan derivat neciclizat (1-metoxi-3-rodan-4-aminobenzen), derivat ciclizat (6-metoxi-2-aminobenztiazol), săruri de cupru, acid acetic, acid tiocianic, impurităţi etc.

Se filtrează proba şi se obţine o turtă de săruri de cupru greu solubile în soluţie apoasă de acid acetic (rodanură cuproasă, rodanură cuprică etc.) şi un filtrat care conţine solubilizate amină aromatică nereacţionată, rodan-derivat neciclizat, derivat ciclizat, precum şi mici cantităţi de cupru. Turta se mai spală cu puţină soluţie apoasă acidă pentru extracţia cît mai cantitativă a aminelor şi se aruncă.

În continuare filtratul se prelucrează în vederea eliminării sărurilor de cupru, care nu permit diazotarea finală în bune condiţii. Pentru aceasta se tratează filtratul cu acid sulfuric pînă la o concentraţie de 1–2% acid sulfuric în apă şi se face, în continuare, precipitarea cuprului cu sulfură de sodiu, la fierbere. Cuprul precipită ca sulfură de cupru insolubilă la această concentraţie de acid sulfuric, iar aminele trec în soluţie. Se filtrează sulfura de cupru, şi filtratul se poate trece la diazotare.

Cifra de diazotare ne redă, în orice moment al reacţiei, amina aromatică reacţionată (6-metoxi-2-aminobenztiazolul nu se diazotează în aceste condiţii), după relaţia:

$$C\,\% = \frac{B.D - a.f.0{,}0123.A}{D.B} \cdot 100$$

în care:

C	reprezintă	procente de 4-anisidină reacţionată raportată la 4-anisidina totală introdusă în reacţie, %;
A	–	masă de reacţie totală, g;
B	–	4-anisidina totală introdusă în reacţie, g;
D	–	proba luată din masa de reacţie, g;
a	–	soluţie de $NaNO_2$ $n/10$ consumată la diazotare, ml cu factorul f.

Randamentul s-a determinat numai pe produsul finit şi este raportat la cifra de conversie.

Drept criteriu de apreciere a purităţii produsului finit a fost luat punctul de topire al 6-metoxi-2-aminobenztiazolului. Dat fiind că indicaţiile din literatura de specialitate privind acest punct de topire nu sînt concordante, a fost necesar să fie determinat pe o substanţă cu puritatea analitică precizată prin combustie.

Cifra de 166–167°C, găsită pe substanţa de puritate analitică, a fost considerată drept criteriu de apreciere a purităţii produsului finit.

Se precizează că produsul obţinut prin metoda oxidării are punctul de topire = 163°C, în timp ce acela preparat prin metoda rodanării a avut punctul de topire = 166–167°C.

Studiul influenţei diverşilor parametri s-a făcut, aşa cum se va arăta în continuare, determinînd conversia pe parcursul reacţiei, cu metoda arătată, randamentul pe cantitatea de produs finit uscat, iar puritatea prin punctul de topire.

II. Influenţa diverşilor parametri asupra conversiei, randamentului şi purităţii produsului finit

Înainte de a descrie studiul variaţiei parametrilor, se redă reţeta de bază de la care s-a plecat:

În vasul de reacţie se introduc acid acetic glacial, rodanură de amoniu şi sulfat de cupru cristalizat. Se agită 15–20 min, se răceşte la +10°C şi se adaugă 4-anisidină.

După introducerea reactanţilor se ridică temperatura treptat, în decurs de 3 ore, de la +10 la +40°C. Cînd s-a ajuns la această temperatură, se diluează cu apă, se încălzeşte la 80°C şi se agită la această temperatură încă 15 min. Masa se filtrează, şi în filtrat se precipită cu soluţie amoniac 6-metoxi-2-aminobenztiazolul.

1. *Variaţia temperaturii şi a timpului de reacţie*

În figura 1 şi tabela 1 se poate vedea cum variază cifrele de conversie şi randamentul cu timpul de reacţie.

Încercările au constat în variaţia timpului utilizat pentru ridicarea temperaturii de la +10 la +40°C (t_1). După atingerea

Tabela 1

VARIAŢIA CIFRELOR DE CONVERSIE ŞI RANDAMENT CU TIMPUL DE REACŢIE

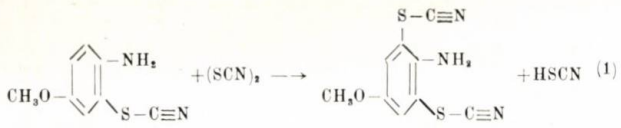
Nr. şarjei	t_1, min	t_2, min	Conversie finală, %	Randament, %	Punct de topire, °C
1	10	120	98	77,7	166–167
2	30	120	98	79	166–167
3	60	120	98	80	166–167
4	90	60	98	81	166–167
5	100	60	96	73,5	166–167

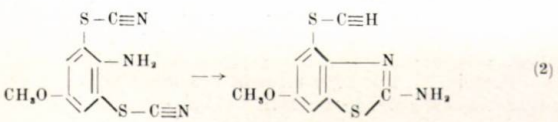
temperaturii de +40°C, masa de reacţie s-a menţinut în continuare la această temperatură un anumit timp (t_2), pînă cînd cifra de conversie a fost maximă (dar nu neapărat mare) şi constantă.

Din figura 1 şi tabela 1 se observă faptul că ridicarea treptată a temperaturii de la +10 la +40°C înregistrează un punct maxim al conversiei şi randamentului la şarja *4*, la care timpul t_1 este de 90 min. O lungire a timpului t_1 (şarja *5*) duce la o scădere a randamentului.

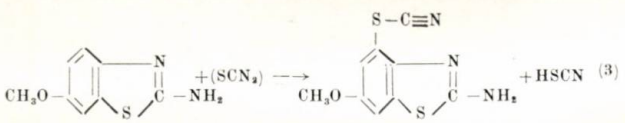
Cifrele de conversie mici, existente pe traseu la şarjele (şarjele *1*, *2*, *3*) la care se ridică rapid temperatura de la +10 la +40°C, sînt explicate prin faptul că deşi viteza de reacţie are valori mari, acestea sînt destul de mici pentru ca timpul scurt de ridicare a temperaturii să nu fie suficient pentru atingerea unei conversii maxime în acest interval. Este recomandabil ca timpul acesta de ridicare a temperaturii de la +10 la +40°C să fie suficient de mare pentru ca rodanul să se consume în proporţie cît mai mare încă înainte de a ajunge la temperatura mai ridicată la care se degradează (polimerizare).

În ceea ce priveşte scăderea de randament la şarja *5*, la care timpul t_2 de menţinere la temperatura mai ridicată este lung, aceasta se explică prin prezenţa unui exces mare de $Cu(SCN)_2$ (deci un exces mare de rodan). Acest exces (4 moli rodanură cuprică exces peste stoechiometric) face ca 2-rodan-4-metoxianilina, derivat neciclizat format din procesul de monorodanare, să sufere un proces secundar de dirodanare cu formarea de 2,6-dirodan-4-metoxianilină şi, în continuare, prin ciclizare, 4-rodan-6-metoxi-2-aminobenztiazol:





Sau, ceea ce este mult mai puţin probabil, un proces de rodanare a 6-metoxi-2-aminobenztiazolului format:



Pentru a verifica valabilitatea reacţiei (3) s-a efectuat o încercare de rodanare a 6-metoxi-2-aminobenztiazolului cu exces mare de rodanură cuprică. Derivatul aminobenztiazolic a rămas neatins. Nu s-a remarcat nici o pierdere de metoxi-aminobenztiazol.

Pentru a verifica influenţa excesului de rodanură cuprică la o lungire a timpului de reacţie asupra randamentului, s-a efectuat un lot de şarje (şarjele *6*, *7*, *8*) la care s-a mărit timpul de menţinere la +40°C. Restul condiţiilor au fost ca la şarja *4*. S-a lucrat la valorile de 4, 8 şi 12 ore de menţinere la +40°C (fig. 2).

Se observă că la un timp de 12 ore de menţinere la 40°C (şarja *8*), randamentul scade la 67%. Explicaţia este cea arătată, şi desigur că pentru a fi valabilă trebuie să admitem că ciclizarea monorodanderivatului nu se face imediat după procesul de rodanare. Dacă această ciclizare s-ar face rapid şi concomitent cu monorodanarea, atunci ar trebui să admitem că dirodanarea are loc prin al doilea mecanism (reacţia 3), adică prin rodanarea derivatului ciclizat benztiazolic. Acest mecanism este însă foarte puţin probabil, dată fiind reactivitatea foarte mică a poziţiei 4 din 6-metoxi-2-aminobenztiazol, ceea ce s-a dovedit şi prin încercarea arătată.

Procesul de dirodanare pe monorodanderivat neciclizat verificat anterior şi faptul că ciclizarea nu are loc rapid şi concomitent cu monorodanarea s-au verificat şi pe o şarjă la care reacţia s-a efectuat în condiţii speciale: temperatura de reacţie a fost de −4°C, iar rodanul $(SCN)_2$ a rezultat chiar în masa de reacţie prin acţiunea bromului asupra rodanurii de potasiu şi în prezenţa 4-anisidinei în mediu de acid acetic. În aceste condiţii s-au obţinut 6-metoxi-2-aminobenztiazol, rezultat dintr-un proces de monorodanare, şi 1-metoxi-3, 5-dirodan-4-aminobenzen, printr-un proces de dirodanare a monorodanderivatului neciclizat (la sfîrşitul articolului se dă reţeta de preparare a dirodanderivatului). Se menţionează faptul că dirodanderivatul 4-anisidinei nu este citat în literatura de specialitate.

Cele arătate sînt valabile şi pentru lotul de şarje din figura 3 (şarjele *9*, *10*, *11*, *12*), la care s-a mărit treptat temperatura finală, menţinîndu-se constant intervalul de ridicare la aceea temperatură. Astfel, s-a lucrat la patru intervale de temperatură (10—40, 10—60, 10—80, 10—100°C), menţinîndu-se timpul (t_1) de ridicare la aceste temperaturi la o valoare constantă de 90 min.

Se remarcă faptul că şi în acest caz, pe măsură ce temperatura creşte, randamentul scade, atingînd valoarea de 68% cînd se lucrează la 100°C. Scăderea randamentului se explică prin formarea de 4-rodan-6-metoxi-2-aminobenztiazol prin procesul de dirodanare (reacţiile 1 şi 2).

2. *Variaţia excesului de rodanură cuprică*

Este necesară stabilirea unui exces minim de rodanură cuprică, pentru următoarele motive:

— un exces mare de rodanură cuprică pune problema unui consum mare de cupru;

— un exces mare de rodanură cuprică pune problema existenţei şi deci a necesităţii neutralizării unei cantităţi mari de acid cianhidric, care ar rezulta din reacţia:

$$6Cu(SCN)_2 + 4H_2O \rightarrow 6CuSCN + 5HSCN + H_2SO_4 + HCN \quad (4)$$

şi care ar putea apărea la faza de filtrare a masei de reacţie, sau chiar la operaţia de revalorificare a cuprului din amestec de rodanură cuprică şi cuproasă recuperat;

— un exces mare de rodanură cuprică poate să ducă şi la o scădere a randamentului, în modul arătat anterior, prin dirodanarea monorodanderivatului (reacţiile 1 şi 2).

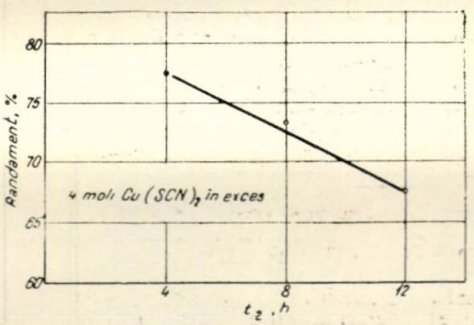


Fig. 2. Variaţia randamentului cu timpul de reacţie.

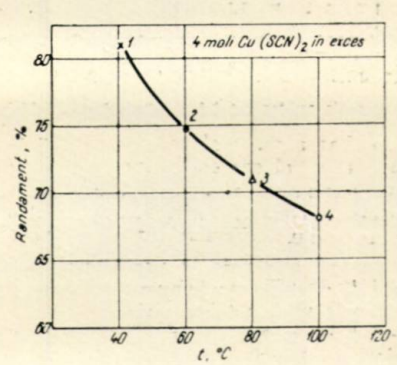


Fig. 3. Variaţia randamentului cu temperatura de reacţie: *1* — şarja *9* (10—40°C); *2* — şarja *10* (10—60°C); *3* — şarja *11* (10—80°C); *4* — şarja *12* (10—100°C); t_1 = 90 min (constant).

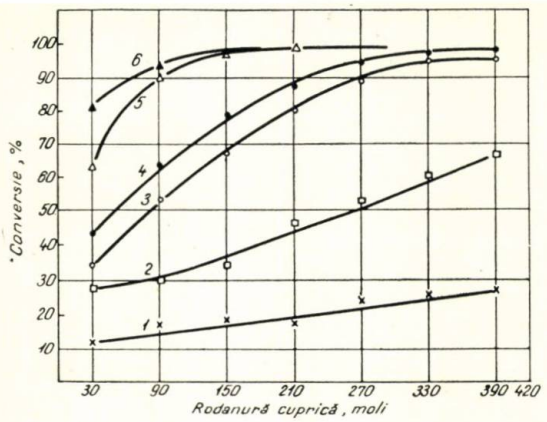


Fig. 4. Variaţia conversiei cu excesul de rodanură cuprică: *1* — stoechiometric (şarja *13*); *2* — 1 mol $Cu(SCN)_2$ exces (şarja *14*): *3* — 2 moli $Cu(SCN)_2$ exces (şarja *15*); *4* — 3 moli $Cu(SCN)_2$ exces (şarja *16*); *5* — 4 moli $Cu(SCN)_2$ exces (şarja *17*); *6* — 6 moli $Cu(SCN)_2$ exces (şarja *18*).

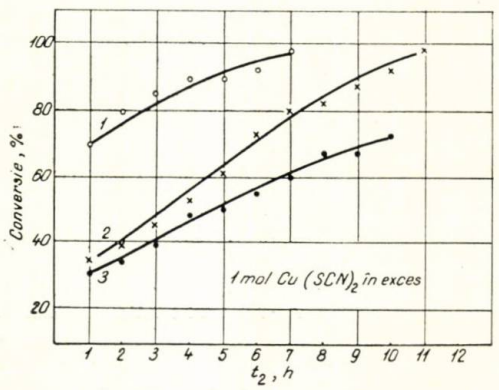


Fig. 5. Variaţia conversiei cu temperatura şi timpul t_2: *1* — temperatura în timpul $t_2 = 80°C$; *2* — temperatura în timpul $t_2 = 60°C$; *3* — temperatura în timpul $t_2 = 40°C$.

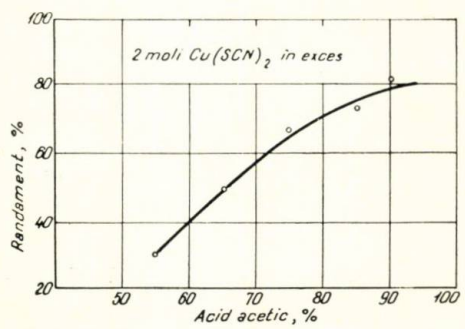


Fig. 6. Variaţia randamentului cu concentraţia acidului acetic.

În figura 4 şi tabela 2 se poate vedea cum variază conversia în funcţie de excesul de rodanură cuprică (şarjele *13*, *14*, *15*, *16*, *17* şi *18*).

Şarjele au fost efectuate în următoarele condiţii:

— timpul t_1 de ridicare a temperaturii de la +10 la +40°C a fost de 90 min pentru toate şarjele;

— timpul t_2 de menţinere la +40°C pînă se atinge conversia maximă şi constantă a fost variabil, în funcţie de excesul de rodanură cuprică.

Pe abscisă s-au figurat t_1 şi t_2 în continuare, dat fiind că probele pentru determinarea conversiei s-au luat din momentul terminării introducerii reactanţilor.

Tabela 2

VARIAŢIA CIFRELOR DE CONVERSIE CU EXCESUL DE RODANURĂ CUPRICĂ

Nr. şarjei	Exces $Cu(SCN)_2$, mol	t_1, min	t_2, min	Conversie finală, %	Punctul de topire, °C
13	0	90	300	25	166—167
14	1	90	300	66	166—167
15	2	90	300	98	166—167
16	3	90	240	98,8	166—167
17	4	90	120	98	166—167
18	6	90	60	98	166—167
19	1	90	600 (40°C)	73	166—167
20	1	90	660 (60°C)	95	166—167
21	1	90	420 (80°C)	94	166—167

Urmărind curbele din figura 4 şi tabela 2, se remarcă faptul că la un exces mic de rodanură cuprică (şarjele *13* şi *14*) se realizează o conversie maximă (dar nu mare) după un timp mai lung. În cazul unui exces suficient sau mare de rodanură cuprică (şarjele *15*, *16*, *17* şi *18*), timpul necesar pentru atingerea unei conversii maxime (şi de valoare mare) este din ce în ce mai mic, pe măsură ce creşte excesul. Astfel, la un exces de 2 moli rodanură cuprică peste stoechiometric (şarja *15*), se atinge conversia de 98% şi randamentul de 82—83% după un timp t_2 de 300 min. La excesul de 6 moli rodanură cuprică (şarja *18*), după un timp t_2 de numai 60 min, conversia atinge 98% şi randamentul 79%. Desigur că scăderea mică de randament se explică în modul arătat (reacţiile 1 şi 2).

Din figura 4 şi tabela 2 se vede că şarja *15* cu 2 moli exces rodanură cuprică asigură o conversie optimă (98%), un randament maxim (82—83%) şi un timp de reacţie acceptabil (300 min).

De asemenea, la toate încercările făcute pînă acum (şarjele *1—21*) se remarcă faptul că puritatea produsului finit este aceeaşi şi maximă (p.t. = 166—167°C).

Şarjele *19*, *20*, *21* au constituit încercări de a compensa scăderea conversiei, cauzată de un exces mic de rodanură (1 mol exces), prin mărirea timpului t_2 şi a temperaturii (fig. 5 şi tabela 2). Într-adevăr, o mărire a timpului t_2 la 420 min şi a temperaturii la 80°C (şarja *21*) duce la o creştere a conversiei de la 66 la 95%, dar şi la o scădere a randamentului de la 82—83% la circa 47%. Lucrînd la 60°C şi la un timp t_2 de 660 min (şarja *20*), se realizează de asemenea o conversie de 95%, dar un randament de numai 57%. O temperatură de 40°C cu mărire a timpului t_2 la 600 min duce la o conversie de 73% şi un randament de numai 63,3%. Creşterea temperaturii şi a timpului determină deci o creştere a conversiei, dar şi o scădere a randamentului.

Toate încercările efectuate au avut, după cum se vede, scopul găsirii unor condiţii optime de reacţie (temperatură, timp de reacţie, exces de rodanură cuprică etc.), astfel ca viteza de reacţie să fie maximă, viteza de degradare (prin polimerizare) a rodanului să fie minimă, iar reacţiile secundare (de dirodanare) să fie reduse la minimum.

3. *Variaţia concentraţiei acidului acetic şi a raportului acid acetic: anisidină*

Procentul de apă conţinut în masa de reacţie a fost necesar să fie studiat ca un parametru separat din două motive:

— Rodanura cuprică are o accentuată tendinţă de descompunere în apă după reacţia arătată (reacţia 4).

— Cantitatea de acid acetic utilizată, în raport cu cantitatea de 4-anisidină era prea mare (circa 25 p. acid acetic glacial per 1 p. 4-anisidină). Era indicată o serie de încercări de reducere a cantităţii de acid acetic, prin mărirea procentului de apă.

Încercările sînt prezentate în figura 6 (şarjele *22*, *23*, *24*, *25*). Condiţiile de reacţie au fost: 2 moli exces de rodanură cuprică, $t_1 = 90$ min, $t_2 = 360$ min. Diagrama redă variaţia randamentului în funcţie de concentraţia acidului acetic. Randamentul s-a calculat la acest lot faţă de 4-anisidină introdusă iniţial în reacţie, şi nu faţă de cifra de conversie.

Curba din figura 6 ne arată că, pe măsură ce concentraţia acidului acetic scade (deci procentul de apă creşte), randa-

mentul în 6-metoxi-2-aminobenztiazol scade. Astfel, de la 82–83% pentru o concentrație de 90% în acid acetic, se ajunge la circa 30% pentru o concentrație de 55% acid acetic în apă.

Această scădere masivă de randament se poate explica în două moduri:

– O descompunere parțială a rodanurii cuprice după reacția (4), care ar micșora cantitatea de rodan pe care o poate pune la dispoziție excesul de rodanură cuprică de 2 moli. Aceasta ar duce la o rodanare incompletă a aminei și deci la o scădere a randamentului.

– Acidul tiocianic rezultat din reacția de descompunere a rodanurii cuprice (reacția 4) ar trece acetatul de 4-anisidină în 4-metoxi-feniltiouree, care nu poate fi ciclizat în continuare decît printr-o oxidare, așa cum s-a arătat la începutul acestei lucrări.

Studiul influenței concentrației acidului acetic asupra randamentului a arătat că rezultate optime se obțin la o concentrație mare de acid acetic, adică la aceea care se obține lucrînd cu acid acetic glacial și cu sulfat de cupru care conține apă de cristalizare ($CuSO_4 . 5H_2O$), ceea ce revine la o concentrație de circa 10% apă în acid acetic.

Prin încercări repetate s-a reușit și o micșorare a raportului acid acetic: anisidină de la circa 25: 1 pînă la 10: 1.

Prin micșorarea acestui raport de la 25: 1 la 10: 1 se ajunge însă la concentrația de circa 20% apă (provenită din sulfatul de cupru) în acidul acetic și totuși se obține o conversie de 98% și un randament de 88%, deși după curba din figura 6 la concentrația de 80% acid acetic ar trebui să rezulte un randament de circa 73%. Explicația rezidă în faptul că, prin dublarea concentrației reactanților în masa de reacție are loc o creștere accentuată a vitezei de reacție.

În urma studiului prezentat s-a ajuns la o rețetă definitivă, care prezintă o conversie de 98% și un randament de 88%.

4. *Rețeta definitivă pentru obținerea 6-metoxi-2-aminobenztiazolului*

În vasul de reacție de 6 l se introduc 2 480 ml acid acetic glacial. Se răcește exterior la +10°C și la această temperatură, sub agitare, se introduc 968 g rodanură de amoniu 100% (8 moli NH_4SCN per mol de 4-anisidină). Se agită 10–15 min și se adaugă, la aceeași temperatură și sub aceeași agitare, 1 600 g $CuSO_4 . 5H_2O$ 100% (1 630 g $CuSO_4 . 5H_2O$ tehnic), ceea ce revine la 4 moli sulfat per mol amină. Prin introducerea sulfatului apare precipitatul negru de rodanură cuprică. Se mai agită 15 min și se adaugă, la aceeași temperatură de +10°C și sub aceeași agitare, 196,8 g 4-anisidină.

Se agită masa în continuare 90 min la +10°C, după care se ridică temperatura, în decurs de 90 min, de la +10 la +40°C. La această temperatură se menține masa timp de 360 min sub agitare puternică. Treptat culoarea masei trece din negru în maron-gălbui (formare de rodanură cuproasă și polimer provenit din rodan).

După agitare timp de 360 min la 40°C, masa de reacție (circa 5 200 g) se diluează prin turnare peste 6 000 ml apă încălzită la 80°C. Amestecul rezultat pin diluarea masei în apă are o temperatură de circa 60°C și o concentrație a acidului acetic în apă de circa 28%. Se menține sub agitare la 60°C circa 60 min. 6-metoxi-2-aminobenztiazolul (MABT) trece în felul acesta în soluție sub formă de sare.

Se filtrează suspensia la 60°C. Turta se spală pe filtru de cinci ori cu cîte 200 ml soluție apoasă de 5% acid acetic, pînă cînd o probă luată din filtrat nu mai precipită MABT la adăugarea de amoniac. După aceste spălări, turta cu amestec de rodanură cuprică și cuproasă (circa 47% cupru) se trimite la secția de recuperare a cuprului.

Filtratul principal la care se adaugă apele de spălare, în greutate de circa 11 000 g, se trece la operația de purificare. Se adaugă circa 12–15 g cărbune, se încălzește la 80°C și se filtrează.

Filtratul se răcește și se trece la operația de precipitare. El conține MABT ca sare, purificat, care în mediu alcalin sau neutru este foarte greu solubil în apă (circa 0,2%). Precipitarea se face prin turnarea filtratului acid peste 4 500 ml soluție amoniac 25%. În tot timpul operației *p*H-ul trebuie să fie alcalin. Masa în care a precipitat MABT ca amină liberă sub formă de cristale albe slab violacee se răcește la 20–25°C și se filtrează.

Se obține o turtă de MABT care se spală cu apă și se usucă la 60–65°C. Se obțin circa 253 g MABT 100%, corespunzător unui randament de circa 88%. Punctul de topire al produsului, de culoare aproape albă, este de 166–167°C.

Filtratul de circa 16 600 g conține aproximativ 20% acetat de amoniu și circa 5% sulfat de amoniu, care se trimite la secția de valorificare.

5. *Rețeta de preparare a 1-metoxi-3,5-dirodan-4-aminobenzenului*

În vasul de reacție se introduc 300 ml acid acetic de 95%, 24,6 g 4-anisidină și 116,4 g rodanură de potasiu. Se agită amestecul 30 min la temperatura camerei, după care se răcește la –4°C, și sub bună agitare se picură o soluție de 96 g brom în 80 ml acid acetic de 95%. După introducerea soluției de brom se mai agită încă 90 min la temperatura de –4°C. Rezultă o suspensie care se filtrează. Turta (128 g umed) de săruri de culoare galbenă se îndepărtează.

Filtratul (370 ml) se diluează cu 2 300 ml apă rece. Se agită 2–3 ore, se filtrează. Rezultă 29 g precipitat uscat de culoare galbenă cu p.t. = 178°C.

Acest precipitat se supune extracțiilor repetate prin tratare cu etanol absolut, diluare în apă și filtrare. Precipitatul obținut după patru extracții de acest fel are p.t. = 196°C (cu descompunere) și prin combustie arată compoziția $C_9H_7N_3OS_2$, care corespunde 1-metoxi-3,5-dirodan-4-aminobenzenului (neciclizat). Acest produs nu poate fi 4-rodan-6-metoxi-2-aminobenztiazol, pentru că produsul ciclizat nu se diazotează.

Descompunerea care are loc la temperatura de topire arată prezența grupelor rodan în moleculă.

Concluzii

Se prezintă un studiu al sintezei 6-metoxi-2-aminobenztiazolului prin metoda rodanării 4-anisidinei cu rodan $(SCN)_2$, care se obține chiar în masa de reacție din rodanura cuprică. Prin variația diverșilor parametri (temperatură, timp de reacție, exces de rodanură cuprică, raport acid acetic: anisidină etc.) s-a ajuns la o rețetă finită care asigură o conversie de 98%, un randament de 88% și o puritate maximă a produsului finit.

Produsul 6-metoxi-2-aminobenztiazol a fost utilizat cu succes la sinteza unor coloranți cationici pentru fibre poliacrilonitrilice.

Bibliografie

1. *** În: Fiat Final Report, **I,** nr. 1 313, p. 195.
2. *** În: Fiat Final Report, **I,** nr. 1 313, p. 37.
3. Putochin, N. I., Jegorowa, W. S. În: Zhur. Obshchei Khim., **10,** (72), 1940, p. 1 873–77, C. 1941, 11, 613.
4. Lubs, H. A. și Lawrence Fox, A. Pat., S.U.A., 1931077, 1931.
5. Bhargava, P. N. și Baliga, B. T. În: J. Indian Chem. Soc., **35,** 1958, p. 807–810, C.A., **53,** 1959, 18 941 *g*.
6. Ochiai, E. și Katada, M. În: J. Pharm. Soc. Japan, **60,** p. 543–550, (in German) 1940, p. 211–16; C.A., **35,** 1941, 1 785, 7, *8*.
7. Metzger, J. și Plank, H. În: Bull. Soc. Chim. France, **5,** 1956, p. 684–689; C.A. **38,** 1957, 10 472.
8. Schubert, M. și Schütz, K. În: Pat. german 604639, 1932; Frdl., **21/1,** 1937, p. 227.
9. Ryklis, S. G. și Veltman, R. P. În: Ukrain Khim. Zhur., **18,** 1952, p. 102–104; C.A. 48, 1954, 1 337*h*.
10. Vel'tman, R. P. În: Ukrain Khim. Zhur., **22,** 1956, p. 363–367; C.A., **51,** 1957, 4 358*b*.
11. Koshkin, N. V. În: Trudy Leningrad Teknol. Inst. Pishkevoi Prom., **14,** 1958, p. 209–214, C.A. **54,** 1960, 19 552*i*.
12. Kaufmann, H. P. și Küchler, K. În: Ber., **67,** 1934, p. 944.
13. Fridman, S. G. În: Zhur. Obshchei Khim., **20,** 1950, p. 1 191–1 198; C.A., **45,** 1951, 1 580*b*.
14. Torizo Takahashi și Hyozo Tarnyama. În: J. Pharm. Soc. Japan, **66,** 1946, p. 3; C.A. **45,** 1951, 8 532*b*.
15. Avery A. Morton. În: The Chemistry of heterocyclic compounds, 1946, p. 385.
16. Kaufmann, H. P. și Liepe, J. În: Ber., **56,** 1923, p. 2 515.
17. Kaufmann, H. P. Pat. german 579818, 1932, Frdl. **XX/I,** 1935, p. 463.
18. Houben-Weyl. Methoden der Organischen Chemie, **IX,** 1953, p. 863 și 887.
19. Söderbäck, E. În: Ann., **419,** 1919, p. 292.

E. Palibroda şi Tr. Fodor

ELECTROLIZOR DE LABORATOR CU ÎNCĂRCARE MARE DE CURENT

În laboratoarele de cercetări se iveşte adesea necesitatea unei surse de oxigen sau hidrogen capabile să asigure un debit constant de gaze. O soluţie simplă o reprezintă electroliza apei în electrolizoare de dimensiuni mici, construite special pentru domeniul de debite care interesează. Electrolizoarele folosite curent în laborator, cu electrozi cilindrici, coaxiali, despărţiţi printr-un clopot de sticlă, sînt uşor de confecţionat, suficient de stabile în timpul funcţionării şi realizează o puritate acceptabilă a gazelor degajate (sub 1% impuritate H_2 în O_2 sau O_2 în H_2). Aceste tipuri de electrolizoare nu permit, însă, încărcări mari de curent (densitatea de curent admisă este sub 1 A/cm^2) din cauza acumulării între electrozi a gazelor degajate, care produc fluctuaţii ale curentului de electroliză şi deci nestabilitatea debitului de gaze. Din această cauză creşterea debitului de gaze se realizează prin mărirea suprafeţei electrozilor şi a volumului electrolizorului, ceea ce limitează folosirea lor la domeniul de debite de ordinul a 1—5 l/h.

În lucrarea de faţă se prezintă un electrolizor de laborator construit pe principiul de funcţionare al electrozilor jaluzele [1], care permite încărcări mari cu curent (densităţi de curent mai mari de 1 A/cm^2), fără ca stabilitatea curentului de electroliză să fie afectată. Electrolizorul suportă 80 A într-un volum de soluţie de 150 ml, pe o suprafaţă de electrod de 40 cm^2, fără ca această valoare să constituie o limită superioară (80 A a fost curentul maxim debitat de sursa de curent continuu folosită de noi). Debitele de gaze corespunzătoare sînt de 30 l/h H_2 şi 15 l/h O_2.

La alegerea geometriei interne a electrolizorului s-a ţinut seamă de două probleme care se ivesc la încărcări mari cu curent:

— căldura degajată pe unitatea de volum de soluţie fiind mare poate aduce în scurt timp soluţia la fierbere, dacă răcirea soluţiei nu este suficientă;

— cantitatea de gaze degajată într-un spaţiu relativ redus poate produce şocuri de presiune şi curent, dacă se produc acumulări de gaze în interspaţiul dintre electrozi. Ambele dificultăţi au fost înlăturate, impunînd prin condiţiile geometrice alese o circulaţie potrivită a soluţiei, care se stabileşte şi se accentuează o dată cu creşterea densităţii de curent.

Descrierea electrolizorului

Electrolizorul de formă paralelipipedică este compus din două elemente demontabile. Cele două elemente (în întregime din plexiglas transparent) strîng între ele diafragma despărţitoare, analog sistemului filtru — presă (fig. 1). Spaţiile închise de o parte şi de alta a diafragmei corespund celor două compartimente de oxigen şi hidrogen. Pe fiecare element este fixat un electrod plan perforat *2* (din Fe-catod, Ni-anod) sprijinit pe patru distanţatoare cilindrice din plexiglas *7*, partea scufundată în soluţie avînd o suprafaţă de 40 cm^2. Tija electrodului *3* (din bară de cupru nichelată) iese prin peretele carcasei, perpendicular pe suprafaţa electrodului şi asigură împreună cu cele patru distanţatoare fixarea electrodului.

Pentru ieşirea gazelor, în partea superioară a fiecărui compartiment s-a prevăzut cîte un racord pentru gaze *9*. În partea inferioară a compartimentului de oxigen, prin ţeava *13* electrolizorul poate fi alimentat cu soluţie (continuu sau intermitent) în timpul funcţionării.

Soluţia poate fi evacuată printr-un robinet din plexiglas *12* situat în partea inferioară a compartimentului de hidrogen. Fiecare compartiment este traversat de o ţeavă de răcire *15* din oţel inoxidabil. Ieşirile tuturor ţevilor, precum şi ale tijelor electrozilor prin peretele electrolizorului sînt etanşate cu presetupe *10*. Nivelul soluţiei este menţinut la aproximativ 1 cm deasupra ţevilor de răcire situate aproximativ la jumătatea înălţimii electrolizorului. Volumul soluţiei se păstrează astfel la 150—200 ml.

Diafragma despărţitoare este formată dintr-o placă prevăzută cu o fereastră permeabilă la curent la nivelul soluţiei. Se pot folosi diafragme rigide (din plexiglas) sau din material plastic elastic. Fereastra diafragmei este confecţionată în ambele cazuri din ţesătură de material plastic, suficient de

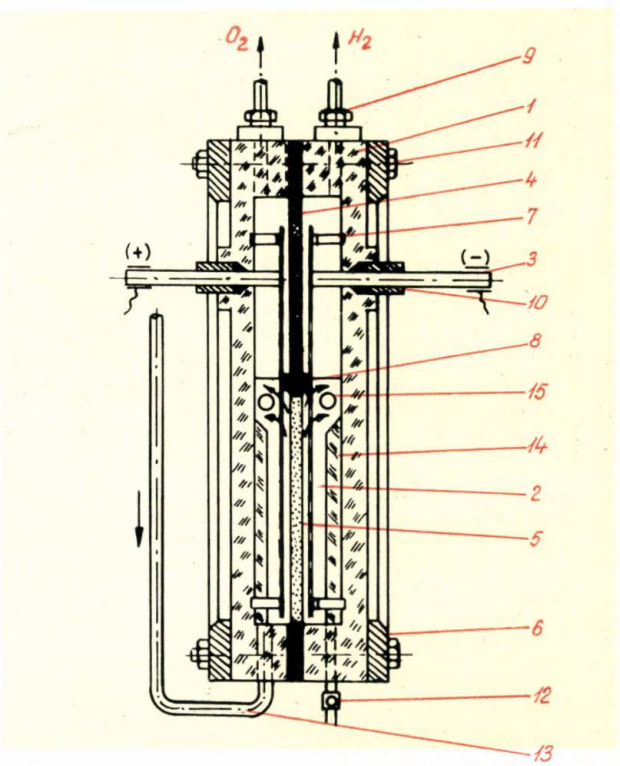


Fig. 1. Secţiunea transversală prin electrolizor.

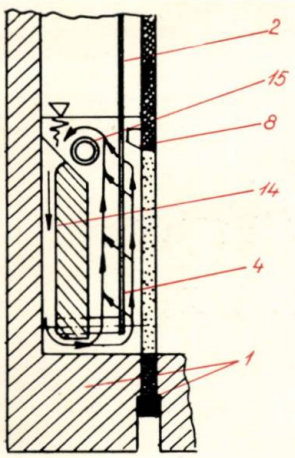


Fig. 2. Schema de circulaţie a soluţiei la încărcări mari cu curent: *1* — elemente din plexiglas; *2* — electrod plan perforat; *4* — fereastră permeabilă la curent; *8* — distanţator din plexiglas (bară prismatică); *14* — corp de umplutură; *15* — ţeavă de răcire.

compactă pentru a opri trecerea bulelor de gaze dintr-un compartiment în celălalt. Trecerea soluţiei dintr-un compartiment în celălalt este posibilă doar prin fereastră, care are astfel şi rolul de a amortiza eventualele şocuri rapide de presiune din compartimentele de gaze. Etanşarea electrolizorului la îmbinarea celor două elemente se efectuează în cazul diafragmei rigide cu ajutorul a două garnituri cu secţiune circulară dispuse între fiecare element şi diafragmă, iar în celălalt caz folosind ca garnitură însăşi diafragma. Strîngerea elementelor se efectuează cu ajutorul unor şuruburi care traversează ambele elemente, prin intermediul a două rame metalice groase, care asigură repartizarea uniformă a efortului pe garnitură.

Cînd se foloseşte diafragma elastică, pentru a evita atingerea electrodului de diafragmă se folosesc două distanţatoare din plexiglas în formă de bară prismatică *8* aşezate între fiecare electrod şi diafragmă.

Pentru orientarea circulaţiei soluţiei s-a introdus în partea de soluţie cîte un corp de umplutură din plexiglas *14*, care împarte spaţiul dintre electrod şi peretele electrolizorului în două.

Funcţionarea electrolizorului

O dată cu începerea electrolizei, din cauza diferenţei de densitate dintre soluţia încărcată cu gaze din apropierea electrodului şi restul soluţiei apar curenţi de convecţie. Pe măsură ce cantitatea de gaze degajată creşte, curenţii de convecţie antrenează o cantitate tot mai mare de soluţie. La încărcări mari de curent întreaga masă a soluţiei este supusă convecţiei, în sens ascendent în apropierea electrodului şi descendent în apropierea peretelui electrolizorului. În acest caz, datorită prezenţei corpului de umplutură şi aşezării electrodului plan — perforat la mică distanţă de diafragmă, soluţia parcurge următorul circuit (fig. 2): din interspaţiul electrod — diafragmă trece prin perforaţiile electrodului între electrod şi corpul de umplutură, unde urmează sensul ascendent al curentului de convecţie pînă la suprafaţa lichidului; de aici, după separarea gazului de lichid, urmează sensul descendent al curentului de convecţie printre corpul de umplutură şi peretele electrolizorului pînă la partea inferioară a electrodului, între electrod şi diafragmă. În drumul său, soluţia trece pe lîngă ţeava de răcire, astfel încît simultan cu degajarea gazului are loc şi schimbul de căldură. Circulaţia este cu atît mai intensă cu cît diferenţa de densitate care o produce este mai mare, şi de aceea se accelerează o dată cu creşterea curentului de electroliză.

Astfel, prin circulaţia soluţiei se realizează:

— îndepărtarea gazelor degajate din calea liniilor de curent;

— contactul soluţiei cu ţeava de răcire;

— amestecarea soluţiei pentru uniformizarea concentraţiei electrolitului, cu atît mai bine cu cît încărcarea de curent este mai mare.

Această creştere a vitezei de circulaţie este, însă, limitată la un electrolizor de acest tip de procesul de separare gaz — lichid la suprafaţa soluţiei. Începînd de la o anumită valoare a curentului de electroliză, separarea gazului de lichid la suprafaţa soluţiei are loc doar parţial, şi densitatea lichidului din curentul descendent începe să se apropie de densitatea lichidului din curentul ascendent. În consecinţă, întregul volum începe să se umple cu gaze, şi viteza de circulaţie a soluţiei scade. Depăşirea acestei valori trebuie să se oglindească atît în caracteristica tensiune — curent cît şi în dependenţa de curent a temperaturii soluţiei, prin creşterea pantei.

Pentru a ilustra funcţionarea electrolizorului la diferiţi curenţi de electroliză, în figura 3 sînt reprezentate tensiunea de alimentare şi temperatura soluţiei în funcţie de curent, în condiţiile: electrozi de fier decapat (catod) şi nichel lustruit (anod), soluţie 17% NaOH şi diafragmă elastică din material plastic.

Măsurarea tensiunii s-a efectuat cu un voltmetru de panou clasă 1,5 între 0 şi 15 V, iar măsurarea curentului cu un ampermetru clasă 2,5 între 0 şi 100 A. Domeniul de curent a fost limitat la 80 A de sursa de curent continuu folosită. Fluctuaţiile maxime de curent observate la curenţi de electroliză de 70—80 A nu au depăşit 0,5%, instabilitatea curentului nedepăşind deci valoarea de 0,6%. Sub 70 A fluctuaţiile de curent erau mai mici decît precizia instrumentului şi nu puteau fi observate cu ochiul liber.

După cum se observă din figura 3, variaţia tensiunii cu curentul are o schimbare de pantă la 20—30 A, de la 20 A în sus variaţia devenind de trei ori mai lentă decît înainte. Schimbarea de pantă coincide cu stabilirea circulaţiei în masă a soluţiei, observată vizual.

Măsurarea temperaturii s-a efectuat în special în intervalul 30—80 A. În acest interval temperatura variază liniar cu intensitatea curentului de electroliză.

Lucrînd cu alţi electrozi şi diafragme, valorile absolute ale tensiunii şi temperaturii la un curent dat se modifică. Alura curbelor fiind însă determinată doar de circulaţia lichidului, nu se va modifica atîta timp cît geometria internă a electrolizorului va rămîne aceeaşi.

Din figura 3 se constată că după stabilirea convecţiei în masă a soluţiei, pînă la 80 A, pantele tensiune — curent, temperatură — curent rămîn constante, ceea ce arată că electrolizorul poate suporta şi încărcări cu curent mai mari de 80 A, fără ca circulaţia lichidului să sufere.

Puritatea gazelor depinde de materialul folosit pentru fereastra diafragmei. Pentru ţesătura din material plastic cu care s-a lucrat s-a obţinut mai puţin de 0,1% impuritate hidrogen în oxigen şi oxigen în hidrogen.

Cantitatea de apă maximă antrenată de ambele gaze la ieşirea din electrolizor a fost de 0,3 g apă raportat la litrul de hidrogen pentru temperatura maximă de 60°C. Pentru debitul maxim de 30 l/h aceasta înseamnă un consum de apă de 36 g/h, din care 9 g/h reprezintă transportul sub formă de vapori antrenaţi de gaze.

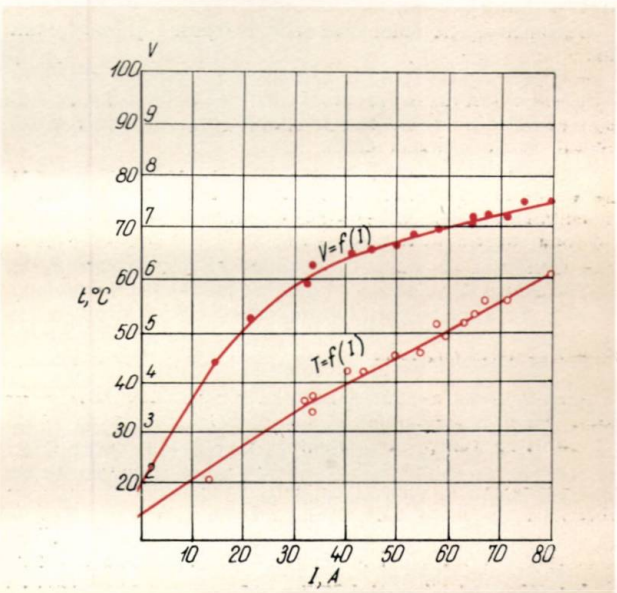


Fig. 3. Caracteristica tensiune — curent şi dependenţa temperaturii soluţiei de curent.

În cursul experimentării electrolizorului s-au folosit şi diafragme cu fereastră din ţesătură din sfoară de azbest, recomandate în literatura de specialitate [1]. În toate cazurile s-a obţinut corodarea intensă a anodului de Ni, deşi în condiţiile de pH în care s-a lucrat nichelul trebuie să se pasivizeze [2]. După înlocuirea ţesăturii din sfoară de azbest cu material plastic corodarea anodului a fost complet înlăturată.

Concluzii

Electrolizorul prezentat are următoarele caracteristici principale:

1. Suportă încărcări cu curent de 80 A pe o suprafaţă de electrod de 40 cm^2, într-un volum de soluţie de 150 ml.

2. Circulaţia lichidului necesară pentru răcirea soluţiei, degajarea fără şocuri a gazelor şi uniformizarea concentraţiei de electrolit se realizează spontan pe seama diferenţei de densitate soluţie — soluţie încărcată cu gaze. Datorită geometriei interne alese, începînd de la 20 A se stabileşte circulaţia în masă dirijată a soluţiei, viteza de circulaţie crescînd o dată cu curentul de electroliză în intervalul 20—80 A fără să se constate o limită de creştere.

3. Este stabil în timpul funcţionării şi nu necesită supraveghere continuă.

4. Nu se dezechilibrează la şocuri rapide de presiune.

5. Este executat din materiale plastice, rezistente chimic în soluţii alcaline.

6. Este uşor de montat şi de întreţinut.

Bibliografie

1. Homiakov, V. G. şi Maşoveţ, V. P. Tehnologia industriilor electrochimice. Bucureşti, Ed. tehnică, 1953.
2. Pourbaix, M., Zoubov, N. şi Deltombe, E. The Electrochemical Behaviour of Nickel. CITCE Procedings of the Seventh Meeting Butherworths Sc. Publ. 1957, p. 192.

◇◇◇◇ ◇◇◇◇

I. Horescu

GAZOMETRU DE LABORATOR R_1
CU ÎNREGISTRAREA AUTOMATĂ A DEBITELOR

Măsurarea volumelor de gaze, care rezultă din reacţiile chimice, sau care iau parte la reacţii, este de o deosebită importanţă pentru lucrările de cercetare ştiinţifică sau de aplicabilitate practică. Aceasta a determinat crearea unei game foarte largi de asemenea aparate, unele fiind foarte complexe.

Exploatarea acestora este uneori foarte comodă şi avantajoasă, prezentînd, însă, neajunsul că defectarea lor poate provoca imprecizii neobservabile, şi necesită personal calificat; la toate acestea se adaugă şi faptul că sînt foarte costisitoare, nefiind accesibile decît în marile laboratoare.

În continuare se redă schema gazometrului R_1, care se construieşte şi se manipulează uşor, iar în ceea ce priveşte precizia nu este cu nimic inferior aparatelor amintite anterior. Lipsa unor detalii sensibile, uşor defectabile, îl fac superior multora dintre acestea.

Gazometrul este redat schematic în figura 1 şi este format din:

— Cilindrul gradat A, al cărui volum, respectiv diametru şi gradaţii se pot lua în funcţie de condiţiile de lucru. La capătul de jos cilindrul se termină cu robinetul R_2, prin care se evacuează lichidul care a dislocuit gazul.

În partea de sus, tubul A este închis cu un dop de cauciuc, prin care trec conductele C_1 şi C_2. Pentru cazuri speciale, în locul dopului se pot suda direct cele două conducte C_1 şi C_2 la partea superioară a tubului A.

— Conducta de sticlă C_1 şi robinetul micrometric R_1 se folosesc pentru introducerea gazului la debitul dorit în instalaţia de lucru. În locul robinetului micrometric R_1 se poate folosi o garnitură de tuburi, de diferite dimensiuni, sau chiar robinete simple, aceasta depinzînd de necesităţile de lucru şi precizia dorită.

Detaliul D_1 (fig. 2) este format dintr-o sferă sau un cilindru care are orificiile E_1 şi E_2. Lichidul curge pe conducta C_2 în detaliul D, şi apoi prin orificiul E_1 în tubul A. Orificiul E_2 are rolul de a echilibra presiunea din tubul A cu cea de pe suprafaţa lichidului din detaliul D.

Detaliul D_2 are rolul de a asigura acelaşi nivel şi, deci, aceeaşi presiune a lichidului care va curge în tubul A. Prin conducta C_3 curge lichidul dislocuitor, care intră parţial în tubul A prin C_4, iar surplusul se evacuează prin C_5.

Aici trebuie îndeplinită condiţia ca debitul lichidului care vine prin C_3 să fie mai mare decît cel ce ar putea să intre în tubul A prin C_4. În acest fel nivelul lichidului va fi întotdeauna constant la partea superioară a tubului C_5. În acelaşi timp, debitul lichidului care vine prin C_3 trebuie să fie mai mic decît cel ce se poate evacua prin C_5. Acest lucru se poate realiza foarte uşor, luînd dimensiunile tubului C_5 cel puţin de două ori mai mari decît cele ale tubului C_3. Dimensiunile tuburilor sînt în funcţie de debitul necesar în instalaţie.

Deci, respectînd condiţia $C_4 < C_3 < C_5$ nivelul lichidului se menţine constant în detaliul D_2. Detaliul D_2 se poate mişca în faţa unei rigle gradate MN, prin aceasta putînd să se modifice debitul aparatului în anumite limite.

Robinetul R_3 poate face legătura cu sursa de gaz folosită prin conducta C_6, fie cu detaliul D_2, prin conducta C_4.

Modul de lucru şi etalonarea

Cînd tubul A este plin cu lichid se face legătura prin intermediul robinetului R_3 cu sursa de gaz şi se deschide robinetul R_2. În locul lichidului care se scurge prin robinetul R_2 va intra gaz prin conducta C_6 şi robinetul R_3. Pentru a se evita intrarea bulelor de aer prin robinetul R_2 se foloseşte o supapă hidraulică, sau vîrful robinetului se introduce într-un strat de lichid.

În momentul cînd tubul este plin cu gaz se închide robinetul R_2, iar cu robinetul R_3 se face legătura cu detaliul D_2 prin care circulă lichidul în condiţiile menţionate. În acest fel aparatul este pregătit de lucru.

Cu ajutorul robinetului micrometric se fixează debitul necesar şi aparatul se autoreglează, menţinînd constant debitul. În general, debitul pentru un anumit gaz printr-un orificiu este funcţie de suprafaţa secţiunii acestuia şi de diferenţa de presiune de pe cele două feţe ale lui. Vom nota cu Q debitul prin orificiu şi cu DP diferenţa de presiune pe cele doua feţe ale orificiului, şi cu S, secţiunea lui.

Se poate scrie relaţia de dependenţă a acestora sub forma:

$$Q = \varphi(\Delta P, S).$$

În cazul nostru vom putea fixa diferite secţiuni cu ajutorul robinetului micrometric sau al garniturii de tuburi, sau prin oricare alt procedeu, iar DP, care reprezintă de fapt diferenţa dintre presiunea din gazometru şi presiunea din instalaţia în care introducem gazul, notate cu P', respectiv P, poate fi de asemenea reglată între anumite limite.

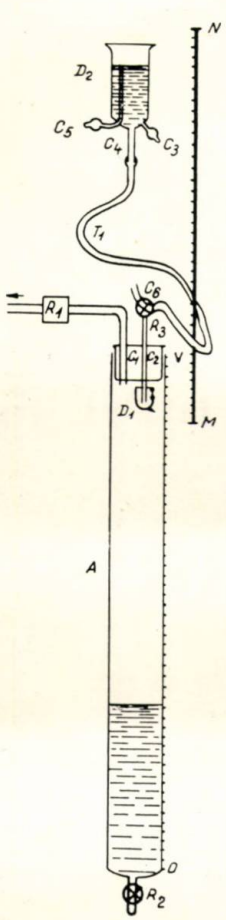


Fig. 1

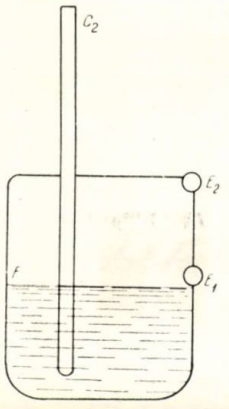


Fig. 2

Ţinînd cont de notaţiile menţionate DP se exprimă astfel:

$$\Delta P = P' - P.$$

Din această relaţie rezultă că valoarea lui DP se poate determina cunoscînd presiunea P din instalaţie şi P' din gazometru. Presiunea din gazometru este de fapt presiunea atmosferică la care se adaugă presiunea coloanei de lichid dintre detaliile D_1 şi D_2. Înălţimea coloanei de lichid H se măsoară pe rigla gradată MN, iar presiunea corespunzătoare ei este $H\gamma$, în care γ este densitatea lichidului folosit.

Înlocuind valoarea lui P' în relaţia de mai sus se obţine:

$$\Delta P = P_{atm} + H\gamma - P.$$

Întrucît toate mărimile din partea dreaptă a relaţiei în condiţii determinate de lucru sînt constante şi DP va fi constant, ceea ce determină posibilitatea fixării unor debite constante. De asemenea, se pot realiza diferite valori pentru DP prin mişcarea detaliului D_2n, deci variind pe H.

Se observă că pentru reacţiile chimice care se desfăşoară la presiunea atmosferică, presiunea din instalaţie este identică cu aceasta, iar relaţia devine:

$$\Delta P = H\gamma$$

Adică DP este chiar coloana de lichid dintre detaliile D_1 şi D_2 putînd lua diferite valori în funcţie de poziţia pe care o dăm lui D_2.

Debitul fiind funcţie de DP şi S, pentru o anumită secţiune (a robinetului micrometric) el va depinde numai de DP, iar acesta din urmă poate fi variat prin mişcarea lui D_2; în acest mod se poate etalona gazometrul. Etalonarea se face stabilind pe bază de încercări relaţia între Q şi DP, pentru diferite secţiuni, sau trasînd grafice în sistemul de coordonate Q şi DP, sau prin înregistrare grafică. Folosind diferite valori pentru DP şi pentru S se poate face etalonarea pentru o gamă largă de debite, ceea ce se realizează astfel:

Detaliul D_2 se fixează la o anumită înălţime H_1, se lasă să curgă lichid prin conducta C_3 în D_2, iar prin C_4 şi R_3 se face legătura cu D_1. Tubul A fiind plin cu gaz la presiunea atmosferică, lichidul va curge în tubul A, mărind presiunea gazului. Atunci cînd presiunea din tubul A va fi egală cu

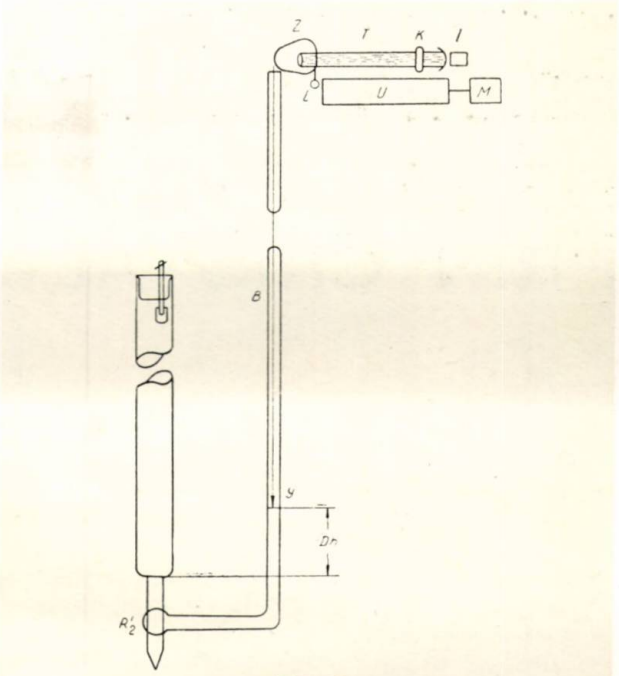


Fig. 3

presiunea atmosferică plus presiunea coloanei de lichid corespunzătoare lui H_1, aceasta se va exercita pe suprafaţa de lichid F, detaliul D_1 nepermiţînd scurgerea în continuare a lichidului. Fixînd o secţiune de scurgere a gazului S_1 (prin R_1) gazul se va scurge prin ea, micşorînd presiunea în tubul A şi permiţînd lichidului să curgă prin D_1 în tubul A, numai corespunzător cantităţii de gaz evacuate. Citind volumul de lichid care s-a scurs în tubul A, şi ţinînd seamă de presiunea din interior se poate calcula volumul de gaz scurs. Dacă se cunoaşte timpul în care s-a scurs cantitatea de gaz, se poate determina debitul, repetîndu-se operaţia ori de cîte ori este necesar.

Pentru înregistrarea automată a debitelor la aparatul descris, se mai adaugă următoarele:

În partea de jos a tubului se află robinetul cu trei căi R_2' şi conducta B. Gradarea se face pe tubul B, fiind mai precisă şi trebuind să includă pe lîngă volumul lui A şi al lui B. Nivelul lichidului în tubul B este întotdeauna mai sus faţă de A cu diferenţa de presiune. Înregistrarea grafică se face prin sistemul din figura 3 format din: plutitorul J contrabalansat de greutatea L, rotiţa Z, axul cu filet T, sistemul de scris cu contrabalans K. Cînd creşte nivelul lichidului în vasul B, creştere care este proporţională cu volumul de gaz evacuat, se ridică plutitorul J, care antrenează rotiţa Z, care roteşte axul cu filet T. Pe axul cu filet se mişcă sistemul de scris K, care înregistrează cantitatea de gaz, pe tamburul U, care este mişcat de motorul sincron M. Mişcarea tamburului fiind constantă este proporţională cu timpul. Graficele care se obţin sînt linii drepte, iar tangenta acestora ne dă chiar debitul.

Se precizează că gazometrul se etalonează pentru orice condiţii de lucru.

I. Ciolan şi A. Cornilescu

PURIFICAREA CARBONATULUI DE ETILENĂ PRIN CRISTALIZARE CONTINUĂ

Cristalizatoarele cu gradient de temperatură au apărut în ultimul deceniu, o dată cu creşterea consumului de substanţe pure. Pe măsura elaborării şi perfecţionării procedeelor de cristalizare cu gradient de temperatură ele au fost aplicate în alte scopuri, de exemplu pentru concentrarea de cantităţi mari de soluţii apoase etc.

Cristalizatorul se numeşte cu gradient de temperatură pentru că temperatura este singura sau principala variabilă care determină gradul de saturaţie al soluţiilor din coloană. Temperatura variază de-a lungul coloanei.

Principalele elemente sînt coloana, dispozitivele cu suprasaturare şi desaturare, schimbătorul de căldură şi instalaţia de control al funcţionării. Dispozitivul de suprasaturare în care are loc şi creşterea cristalelor funcţionează prin răcire (fig. 1).

În funcţionare stabilă, temperaturile din fiecare punct al coloanei trebuie să fie constante în timp. Măsurarea lor în cîteva puncte de-a lungul coloanei este necesară.

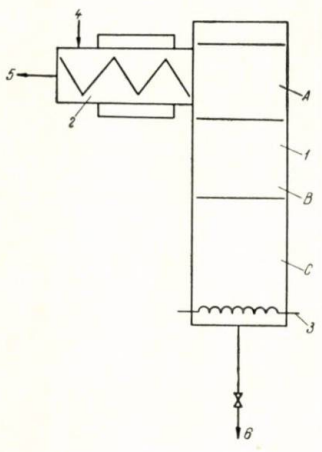


Fig. 1:
1 — coloană de cristalizare; *2* — suprasaturator; *3* — încălzitor; *4* — alimentare; *5* — evacuare lichid-mamă; *6* — evacuare produs pur.

La Institutul de cercetări chimice — ICECHIM — s-a încercat aplicarea procedeului de separare a coloanei cu gradient termic pentru obţinerea *p*-xilenului pur şi a carbonatului de etilenă pur.

Pînă în prezent problema — purificarea carbonatului de etilenă — a fost rezolvată în laborator şi în instalaţii-pilot.

Pornind de la carbonatul de etilenă cu:

carbonat de etilenă	50%
etilenglicol	max. 20%
etilenclorhidrină	0—15%
acid clorhidric	1%
apă	max. 2%

se ajunge în funcţionare continuă la:

carbonat de etilenă	99,93%
etilenclorhidrină	0,01%
etilenglicol	0,04%
acid clorhidric	< 1%

În instalaţii-pilot s-a ajuns la o producţie de 230 g/dm².h producţie care se consideră că va putea fi mult depăşită într-o instalaţie cu dimensiuni superioare.

Instalaţia de cristalizare (fig. 1) are trei secţiuni, şi anume:

1. Suprasaturatorul *2*, în care se formează şi cresc cristalele de carbonat de etilenă.

2. Coloana *1*, în care sînt purificate cristalele.

3. Topitorul *3*, în care se topesc cristalele.

Cristalele formate prin răcire în suprasaturatorul *2* cad în zona inferioară *3*, unde se topesc. Topitura circulă invers ca reflux, către partea superioară a coloanei, purificînd cristalele descendente. După intrarea în regim la baza coloanei se află numai cristale şi topitură de carbonat de etilenă purificat, din care o parte se evacuează ca produs. Pe la suprasaturator se elimină soluţia-mamă rămasă.

Pentru urmărirea funcţionării coloanei de cristalizare a fost necesară determinarea variaţiei indicelui de refracţie şi a densităţii carbonatului de etilenă în glicol.

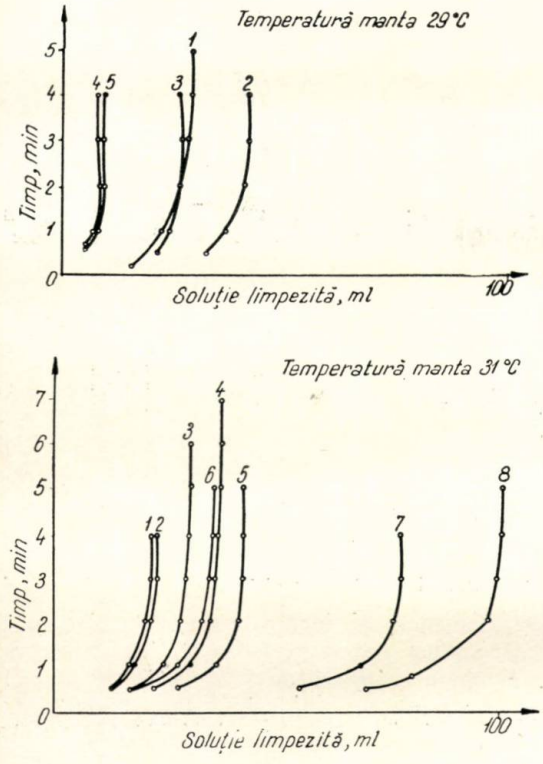


Fig. 2. Viteza de sedimentare a suspensiei din condensator; probele au fost luate la un interval de o jumătate de oră.

Suprasaturatorul are o suprafață de schimb termic, o zonă de creștere a cristalelor și una de decantare și separare a epuizatului. Pentru schimbul termic sînt necesare măsurarea și înregistrarea temperaturii agentului de răcire, la intrare și ieșire, și debitul lui. În zona de creștere este necesar controlul granulometriei cristalelor. Pentru decantare este necesar controlul temperaturii epuizatului și, eventual, al gradului de suprasaturație și al cantității de germeni antrenați. La suprasaturator s-a mai determinat și timpul de creștere a cristalelor în funcție de timp și de temperatură.

S-a lucrat cu o soluție de carbonat de etilenă de aproximativ 85% (p.c. 32, 5°C). În figura 2 (*a* și *b*) sînt reprezentate rezultatele obținute privind viteza de sedimentare a cristalelor obținute în funcție de timpul de funcționare a suprasaturatorului. Se constată că la temperatura mantalei constantă de 31°C creșterea cristalelor este exprimată în diagramă prin creșterea cantității de lichid limpede separat deasupra cristalelor, raportată mereu la aceeași cantitate de soluție inițială. Dacă în timpul funcționării suprasaturatorului se variază și temperatura din mantaua acestuia (fig. 3), cristalele cresc cu o viteză mai mare decît în cazul anterior, dar pe urmă încep să fie sfărîmate, astfel încît ca granulometrie se apropie foarte mult de cea din momentul inițial.

S-a constatat un mecanism de cristalizare diferit pentru soluțiile concentrate și pentru cele diluate. Pentru verificarea acestui fapt s-a lucrat cu un tub de V2A cu diametrul de 38 mm și lungimea de

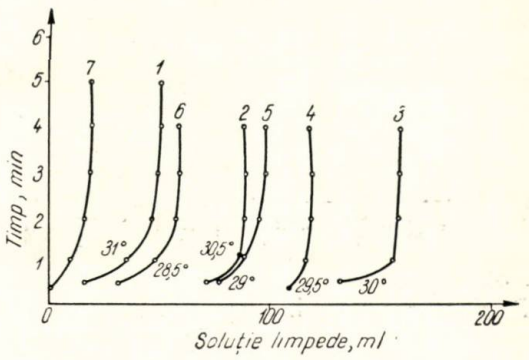


Fig. 3. Viteza de sedimentare a suspensiei din condensator; probele au fost luate la un interval de o jumătate de oră.

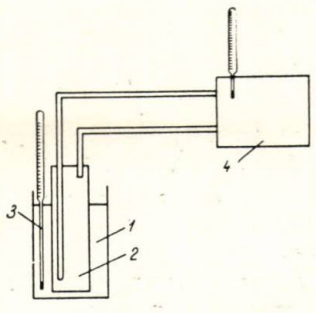


Fig. 4:
1 — pahar Berzelius; *2* — tub de V2A; *3* — termometru; *4* — răcitor cu solă.

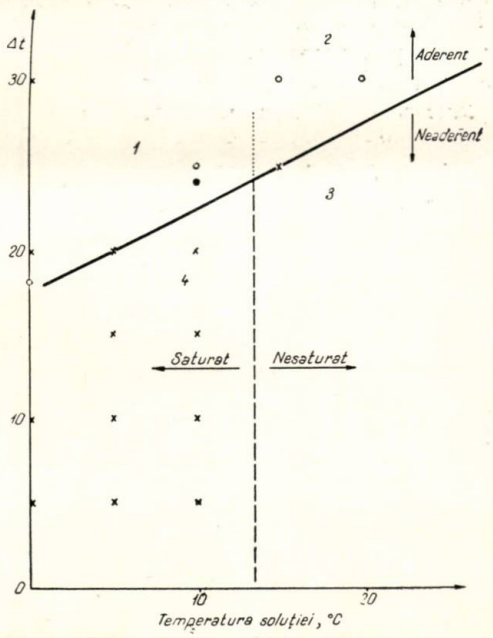


Fig. 5. Diagrama de aderență.

180 mm (fig. 4) prin interiorul căruia circulă solă de la răcitor; acest tub a fost imersat în soluții de diferite concentrații menținute la temperaturi varia-

bile. Imersînd tubul în aceste soluții se observă următoarele:

— la concentrații mari de peste 50%, cristalele aderă pe peretele răcitorului, chiar la diferențe mici de temperatură între acesta și soluție;

— la concentrații mici sub ~ 50% pentru diferențe de temperatură mici, cristalele formate alunecă de pe peretele răcitorului; pentru diferențe mari de temperatură ele rămîn aderente (fig. 5).

Prin aderență se înțelege rămînerea cristalelor pe peretele vertical al răcitorului, după ce acesta a fost scos din soluție. Cristalele neaderente alunecă în jos.

Considerăm că fenomenul prezentat are importanță pentru operarea coloanei. De aici rezultă că soluția concentrată proaspătă trebuie să se amestece suficient cu cea din zona suprasaturatorului pentru omogenitate de concentrații, care să asigure uniformitate în funcționare.

Este necesară de asemenea măsurarea temperaturii la diverse niveluri și în diverse puncte ale secțiunilor transversale ale coloanei în timpul funcționării cu ajutorul mai multor termometre sensibile.

Topitorul realizează topirea cristalelor, ieșirea produsului pur și întoarcerea refluxului. În această secțiune trebuie măsurate debitul și temperatura agentului de încălzire la intrare și ieșire, temperatura topiturii.

Pentru stabilirea materialului de construcție a coloanei s-au făcut probe de coroziune la următoarele materiale, în soluție de carbonat de etilenă tehnic fără adăugare de acid clorhidric:

— placă duran	rezistă 24 de ore;
— placă de ABS	rezistă 2 ore;
— placă de polistiren	rezistă (în decurs de 30 de zile cît a durat determinarea nu s-a observat nici o modificare);
— placă de polipropilenă	rezistă (în decurs de 300 de zile cît a durat determinarea nu s-a observat nici o modificare);
— placă de polietilenă	rezistă (în decurs de 300 de zile cît a durat determinarea nu s-a observat nici o modificare);
— proba de polietilenă de înaltă presiune	rezistă

Probele s-au menținut la temperatura de 40—50°C.

Probele de polipropilenă și polietilenă s-au reluat conform metodei ASTM la 50°C:

— proba de polipropilenă se distruge în 24 de ore;
— proba de polietilenă (amil-sodiu) rezistă pînă în prezent (100 de ore).

De asemenea, s-a încercat rezistența la coroziune a următoarelor materiale, în soluție de carbonat de etilenă tehnic cu adaos de 1 % HCl, la 40—50°C:

— din proba de cupru se consumă 0,00357 mm/zi;
— din proba de fier se consumă 0,00214 mm/zi;
— din proba de V2A se consumă 0,00183 mm/zi.

Bibliografie

1. Ciolan, I. și Cornilescu, A. În: Rev. Chim. **12**, nr. 6, iun. 1961, p. 338.
2. Peppel, W. C. În: I.E.C. **50**, nr. 5, mai 1958, p. 767.
3. Marwil, S. J. În: C.E.P. nr. 2, febr. 1963, p. 92.
4. Kempo, R. În: J. Chem. Soc., nr. 5, mai 1958, p. 1 936.

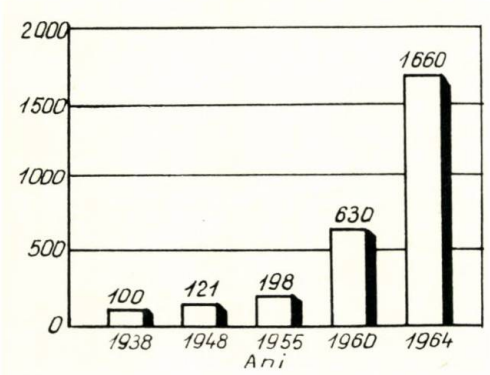


Fig. 3. Dinamica producției de sodă caustică 100% în R.P.R. în perioada 1938 — 1964 (1938 = 100).

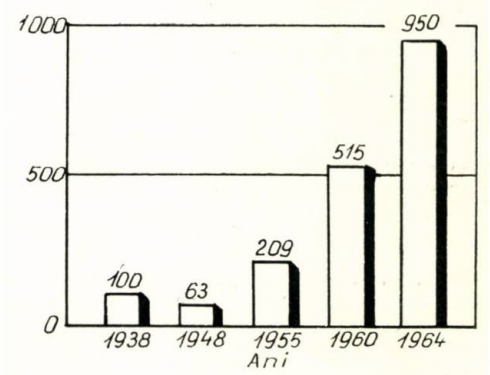


Fig. 4. Dinamica producției de acid sulfuric 100% în R.P.R. în perioada 1938 — 1964 (1938 = 100).

M. Barbul, C. Beşchea şi A. Pop

DETERMINAREA LA NIVEL DE PĂRŢI PE MILION A HIDROCARBURILOR C_2—C_5 ÎN AER, HIDROGEN ŞI GAZ METAN

Determinarea individuală a hidrocarburilor se poate face cu destulă uşurinţă prin spectrometria de masă şi prin cromatografia de gaze. O dată cu apariţia metodelor de analiză cromatografică s-a dezvoltat şi problema analizelor de urme în gaze, problemă legată în special de studiul aerului viciat, iar în ultima vreme de analiza diferiţilor monomeri necesari pentru polimerizare.

Pentru determinarea componenţilor, impurităţi în diferite gaze, se poate introduce proba direct în aparatul cromatografic, dacă concentraţia componenţilor de determinat nu este mai mică de 1 p.p.m. Astfel se determină diferiţii componenţi din gazele de eşapament [9], hidrogenul în aerul din mine [18], impurităţile din etenă [13], acetilena în etenă şi propenă [11] cu sensibilitatea de 1—10 p.p.m. Tot astfel se determină impurităţi în metan la nivel de 100 p.p.m. [6]. Detectoarele mai sensibile (de ionizare) permit uneori determinări directe în intervalul de concentraţii 0,1—1 p.p.m.: hidrocarburi aromatice în aer [1], hidrocarburi totale din aer [5], hidrocarburi în oxigenul lichid [15].

Factorii care limitează întrebuinţarea acestei metode directe sînt:

— la sensibilităţi foarte mari ale aparatului cromatografic variaţiile liniei de bază, trasată de înregistrator, pot să mascheze vîrfurile cromatografice ale componenţilor mici;

— vîrful cromatografic al componentului major poate să acopere o parte din vîrfurile cromatografice ale componenţilor de determinat. În acest sens s-au făcut studii pentru a se vedea care sînt raporturile cantitative în care se pot separa vîrfurile cromatografice ale metanului şi etanului [16].

Prin concentrarea prealabilă a impurităţilor din probă în diferite trape se creează condiţii pentru determinări la niveluri de concentraţie foarte mici: 0,01—0,005 p.p.m. Un procedeu similar este de a întrebuinţa două aparate cromatografice, unul preparativ şi altul analitic, sau un singur aparat echipat cu două coloane, una preparativă şi alta analitică. Astfel se determină impurităţile din aer [3, 7, 8, 12, 14, 15], hidrocarburile din oxigenul lichid [15], impurităţile din hidrogenul electrolitic, acetilena în etenă [3], la nivel de 0,01 p.p.m., propina şi alenul în gazele de cracare [10], alenul în propenă [4] la nivel de 1—5 p.p.m.

Dificultăţile majore care se întîlnesc la folosirea trapelor de concentrare sînt:

— dacă componentul major este reţinut de trapă şi nu se poate îndepărta, se va obţine pentru el un vîrf cromatografic lăţit, care va putea acoperi eventual unele vîrfuri cromatografice ale componenţilor mai mici;

— întrebuinţarea trapelor de concentrare fără umplutură, care au volum liber mare, va avea ca urmare obţinerea de vîrfuri cromatografice lăţite, deci eficacitate mică a separării cromatografice;

— îndepărtarea incompletă a vaporilor de apă din probele de analizat poate să ducă la blocarea trapelor şi la rezultate eronate.

Ca materiale pentru umplerea trapelor se folosesc fie adsorbanţi (cărbune activ, silicagel, site moleculare), fie acelaşi material ca în coloana cromatografică de repartiţie gaz — lichid, fie materiale relativ inerte: şpan de oţel, vată de sticlă etc.

S-a stabilit că cele mai eficace trape de colectare sînt cele cu umplutură din cărbune activ sau silicagel.

Partea experimentală

În prezenta lucrare s-a stabilit o metodă de lucru pentru determinarea hidrocarburilor C_2—C_5 în aer, hidrogen şi gaz metan prin folosirea trapelor de concentrare a impurităţilor.

Trapa de concentrare folosită [3] constă dintr-un tub în U cu diametrul interior de 4 mm, lung de 500 mm, legat la un ventil cu şase căi care este aşezat înainte de intrarea în coloana cromatografică. În figura 1 este reprezentată schematic instalaţia; poziţia *A* este cea de colectare a impurităţilor din proba gazoasă, iar poziţia *B* este cea de trecere a impurităţilor colectate din trapă în coloana cromatografică. Trapa este umplută cu silicagel macroporos ICECHIM — Dudeşti (0,2—0,4 mm), impregnat cu 25% gr. ulei de transformator. Întrebuinţarea în trapă a unui material care are rol atît de coloană de repartiţie gaz — lichid, cît şi de adsorbţie prezintă avantajul că măreşte eficacitatea colectării, şi trapa funcţionează apoi ca o coloană cromatografică, separînd componenţii între ei.

Modul de lucru este următorul: se răceşte trapa şi se trece apoi prin ea o cantitate măsurată de probă gazoasă; în continuare, cu trapa tot răcită, se îndepărtează excesul de component major prin supunerea trapei pentru un scurt timp la vacuum. Se încălzeşte brusc trapa, şi componenţii reţinuţi sînt introduşi în coloana cromatografică cu ajutorul gazului purtător.

Pentru stabilirea caracteristicilor aparaturii întrebuinţate s-au urmărit diferiţii parametri ai operaţiei.

În primul rînd s-a urmărit stabilirea reproductibilităţii colectării impurităţilor. În tabela 1 sînt date variaţiile suprafeţelor de sub vîrfurile cromatografice la introduceri repetate în aceleaşi condiţii ale unei cantităţi constante din aceeaşi probă.

În al doilea rînd s-a urmărit variaţia suprafeţelor de sub vîrfurile cromatografice, introducînd, în aceleaşi condiţii, cantităţi diferite din aceeaşi probă.

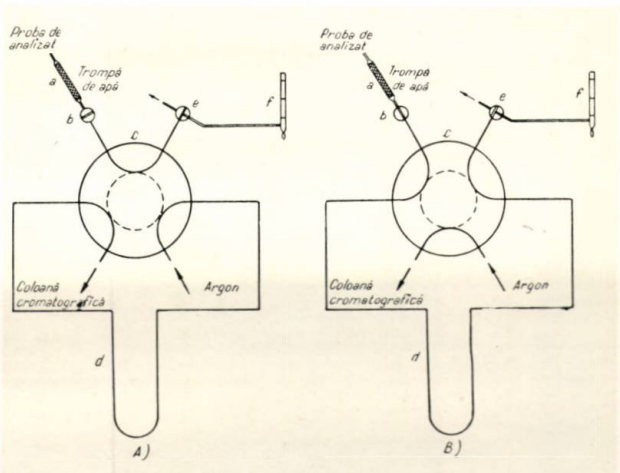


Fig. 1. Schema instalaţiei de colectare a impurităţilor:
a — cartuş de uscare; *b* — robinet cu o cale; *c* — ventil cu şase căi; *d* — trapa de colectare; *e* — robinet cu trei căi; *f* — flowmetru.

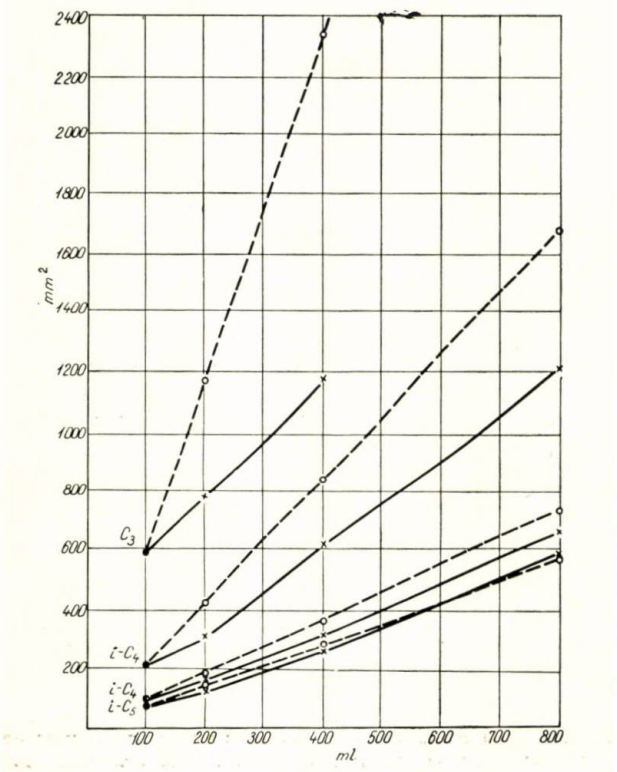


Fig. 2. Diagrama variației suprafețelor de sub vîrfurile cromatografice cu cantitatea de probă:
⊙ — puncte teoretice; ⊡ — puncte experimentale.

În figura 2 sînt date rezultatele obținute. Liniile punctate reprezintă cazul cînd suprafețele de sub vîrfurile cromatografice cresc proporțional cu cantitatea de probă, iar curbele cu linie continuă reprezintă cazul real. În cazul *n*-butanului și *i*-pentanului dreapta teoretică și curba experimentală se apropie foarte mult. În cazul componenților mai ușori (*i*-butan și propan), cu cît proba trecută prin trapă este mai mare cu atît suprafețele de sub vîrfurile cromatografice sînt relativ mai mici. Deci, trecînd prin trapă o cantitate mai mare de probă, o parte din componenții ușori vor fi eluați de însăși proba de analizat. Diagrama din figura 2 reprezintă și o măsură relativă a eficacității de colectare a trapei.

Debitul cu care se trece prin trapă proba de analizat trebuie menținut constant pentru a avea o bună reproductibilitate a colectării. S-a constatat că eficacitatea colectării crește cu mult mai mult dacă se micșorează debitul, în comparație cu o lungire eventuală a trapei de colectare.

Ca agent de răcire a trapei s-a folosit un amestec de bioxid de carbon solid—acetonă (—80°C). Eficacitatea de colectare maximă se obține după o răcire prealabilă de maximum 5 min.

În tabela 2 sînt date variațiile suprafețelor de sub vîrfurile cromatografice, cu timpul de supunere la vacuum (100 mm col. Hg) a trapei. Pînă la 15 s inclusiv suprafețele de sub vîrfurile cromatografice se mențin constante, în limita erorilor experimentale.

Tabela 1

REPRODUCTIBILITATEA COLECTĂRII.
SUPRAFEȚE ALE VÎRFURILOR CROMATOGRAFICE

Component \ Determinarea	1	2	3	4	Media	Abaterile maxime de la medie, %
Propan	365	378	346	364	363	+4 —4,7
i-Butan	280	272	253	243	262	+6,9 —7,3
n-Butan	135	125	126	116	125	+8 —7,3

Tabela 2

SUPRAFEȚELE VÎRFURILOR CROMATOGRAFICE
LA TIMPI DIFERIȚI DE SUPUNERE LA VACUUM

Component \ Timp supunere la vacuum, s	5	10	15	20
Propan	880	884	904	710
i-Butan	310	300	326	247
n-Butan	119	122	123	89

Încălzirea bruscă a trapei pentru a desorbi componenții se face la temperaturi cuprinse între 30 și 70°C, timp de 1—5 min, fără să se constate vreo influență asupra suprafețelor vîrfurilor cromatografice.

Apare clar că pentru a se putea executa o determinare cantitativă, etalonarea aparatului și determinarea propriu-zisă trebuie să se facă în aceleași condiții de lucru.

Pentru îndepărtarea vaporilor de apă din probă, cel mai bun deshidratant, care nu reține selectiv componenții probei, este percloratul de magneziu la 100°C. Rezultate mulțumitoare dau și carbonatul de potasiu anhidru și clorura de calciu anhidră, la temperatura camerei.

Aparatura

Aparatul cromatografic întrebuințat a fost de tip PYE Argon, cu detector de ionizare, la care s-a adaptat înaintea coloanei cromatografice dispozitivul cu trapa de colectare.

Pentru determinarea hidrocarburilor $C_3 - C_5$ s-a folosit o coloană (3 m × 4 mm) umplută cu silicagel macroporos ICECHIM-Dudești (0,2—0,4 mm) impregnat cu 25% gr. ulei de transformator. Trapa a fost umplută cu același material.

Pentru determinarea etenei și etanului s-a folosit o coloană (1,25 m × 4 mm) umplută cu cărbune activ. Trapa de colectare a fost umplută cu același material ca la determinarea anterioară. Pentru a nu permite hidrocarburilor mai grele să intre în coloana cu cărbune, se stabilește timpul de reținere în trapă a etenei și etanului, și după eluarea lor se rotește ventilul cu șase căi astfel că gazul purtător ocolește trapa și intră direct în coloana cromatografică. Hidrocarburile din trapă sînt eluate cu gaz purtător (eventual și încălzire concomitentă a trapei).

Condițiile de lucru

Temperatura de lucru la prima coloană cromatografică a fost 25°C și debitul de gaz purtător, argon, 60—80 ml/min.

În aceste condiții timpii de reținere, relativ la *n*-butan, ai diferiților componenți sînt cei redați în tabela 3.

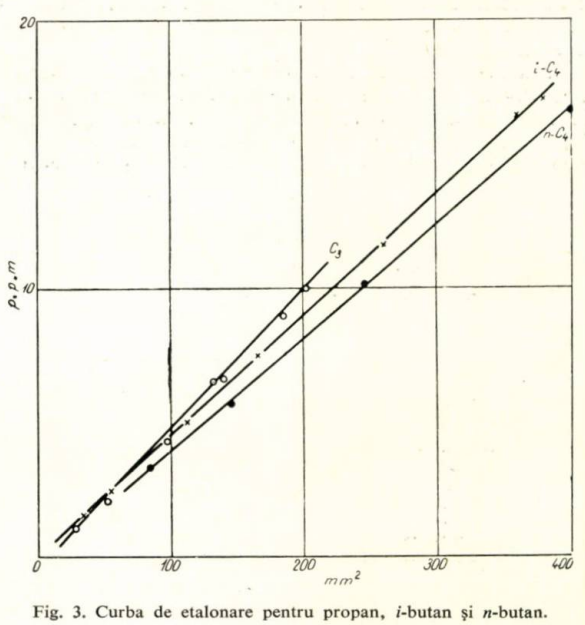


Fig. 3. Curba de etalonare pentru propan, *i*-butan și *n*-butan.

Tabela 3

TIMPI DE REȚINERE RELATIVI,
t_R *n*-BUTAN = 1, 0
COLOANĂ – SILICAGEL MACROPOROS ICECHIM-DUDEȘTI
(0,2–0,4) + 25% gr. ULEI DE TRANSFORMATOR
TEMPERATURA COLOANEI: 25°C

Component	Timp reținere relativ
Hidrogen, Aer, Metan	0,17
Etan, Etenă	0,23
Propan	0,43
Propenă	0,55
i-Butan	0,78
n-Butan	1,00
1-Butenă	1,25
i-Butenă	1,45
trans-2-butenă	1,58
cis-2-butenă	1,80
i-Pentan	2,06
3-Metil-1-butenă	2,30
n-Pentan	2,42

Coloana cu cărbune s-a întrebuințat la 150°C, cu un debit de argon de 60 ml/min. În aceste condiții timpii de reținere a etenei și etanului sînt, respectiv, de 6 și 8 min.

Pentru determinarea impurităților de ordinul a 1 p.p.m., prin trapă s-au trecut 200 ml probă, iar pentru impurități de 0,1 p.p.m. s-au trecut 500 ml. Debitul de trecere a probei a fost în toate cazurile de 30 ml/min.

Determinările cantitative

Pentru analiza cantitativă s-au calculat suprafețele de sub vîrfurile cromatografice și s-au interpolat valorile obținute într-o curbă de etalonare ca cea din figura 3.

Pentru prepararea etaloanelor s-a întrebuințat un dispozitiv care este redat în figura 4. Prin diluții succesive se poate ajunge la concentrația dorită. Pentru omogenizare, amestecul gazos se trece dintr-un vas în altul de cîteva ori. Vasul cu lichid-tampon din partea superioară servește la umplerea cu lichid a tuturor căilor de circulație a gazului, eliminîndu-se posibilitatea de impurificare a amestecului gazos.

Pentru a face un etalon cu o substanță care este lichidă la temperatura camerei, într-o nacelă se cîntărește o cantitate mică de substanță, care se așază apoi în calea trecerii gazului diluant către un recipient evacuat de aer. Se trece o cantitate cunoscută de gaze care va antrena lichidul ce se vaporizează în vasul de amestec [17].

În figura 3 sînt redate curbe de etalonare în intervalul de concentrație 1–20 p.p.m. În acest interval dependența suprafețelor vîrfurilor cromatografice de concentrație este liniară. Observînd pantele dreptelor se poate constata că pentru o analiză mai precisă, sub 1 p.p.m., sînt necesare noi curbe de

Tabela 4

REZULTATE ANALITICE LA DOUĂ PROBE DE GAZE, EXPRIMATE ÎN P.P.M. VOLUME

Component \ Probă	Gaz metan	Gaz de sinteză amoniac
Etan-Etenă	85	5
Propan	61	2
Propenă	–	0,2
i-Butan	41	0,1
n-Butan	25	1,0
C_1 nesaturat	–	0,4
2,2-Dimetilpropan	2	–
C_5	63	1,6
C_6	25	–
C_7	5	–

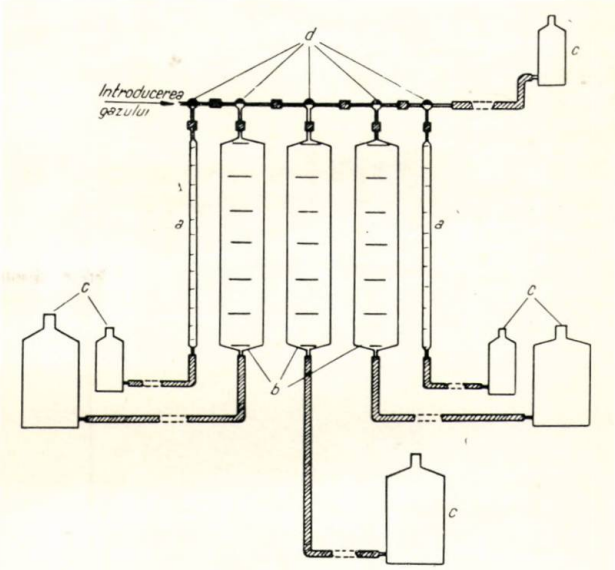


Fig. 4. Dispozitiv pentru prepararea etaloanelor:
a – pipete de gaz gradate, capacitate 50 ml; *b* – pipete de gaz gradate, capacitate 1 000 ml; *c* – vase de nivel; *d* – robinete cu trei căi.

etalonare. La fel, peste 30 p.p.m. punctele experimentale nu se mai așază pe aceleași drepte, concluzia fiind cea anterioară.

Observînd devierile maxime de la dreptele din figura 3 ale punctelor experimentale și diferențele procentuale din tabela 1, se conchide că erorile la determinările impurităților în intervalul 1–20 p.p.m. sînt de maximum ± 12% în valoare relativă. În intervalul 0,1–1 p.p.m. eroarea relativă poate ajunge la ±25%, iar sub 0,1 p.p.m. ea poate crește și mai mult.

În tabela 4 sînt date rezultatele analizelor pentru o probă de gaz metan și una de gaz de sinteză a amoniacului.

În ceea ce privește sensibilitatea metodei, se pot determina cu ușurință 0,1 p.p.m., iar mărind cantitatea de probă se poate ajunge la determinări și sub 0,1 p.p.m.

Prin metoda descrisă se mărește sensibilitatea determinărilor cromatografice, fiind necesare doar cîteva modificări simple ale aparaturii cromatografice.

Metoda se poate aplica în toate cazurile cînd se urmăresc determinări de urme de hidrocarburi în gaze permanente, excluzînd bioxidul de carbon.

Bibliografie

1. Altshuller, A. P. și Clemons, C. A. În: Anal. Chem. **34**, nr. 4, apr. 1962, p. 466.
2. Boggus, J. D. și Adams, N. G. În: Anal. Chem. **30**, nr. 9, sept. 1958, p. 1 471.
3. Brenner, N. și Ettre, L. S. În: Anal. Chem. **31**, nr. 11, noiemb. 1959, p. 1 815.
4. Bua, E., Manaresi, P. și Motta, L. În: Anal. Chem. **31**, nr. 11, noiemb. 1959, p. 1 910.
5. Burov, A. N., Kalmanovskii, V. I. și Iașin, Ia. I. În: Trudi Him. i Him. Tehnol. (Gorki), nr. 2, 1961, p. 345. cf. Ref. Jurn. Him. nr. 6, 1962, p. 6D 188.
6. De Vita, M., Caprioli, G. și Pavan, E. În: Chim. Ind. **41**, nr. 4, apr. 1959, p. 292.
7. Eggertsen, F. T. și Nielsen, F. M. În: Anal. Chem. **30**, nr. 6, iun. 1958, p. 1 040.
8. Farrington, P. S., Pecsok, R. L., Meeker, R. L. și Olson, T. J. În: Anal. Chem. **31**, nr. 9, sept. 1959, p. 1 512.
9. Heaton, W. B. și Wentworth, J. T. În: Anal. Chem., **31**, nr. 3, mart. 1959, p. 349.
10. Henschel, G., Wolny, J. și Skoczowski, S. În: Erdöl u. Kohle, **31**, nr. 2, febr. 1960, p. 98.
11. Kent, T. B. În: Chem. Ind., nr. 41, 1960 p. 1 260.
12. Lawrey, D. M. G. și Cerato, C. C. În: Anal. Chem. **31**, nr. 6, iun. 1959, p. 1 011.
13. Nodop, G. În: Z. anal. Chem. **164**, nr. 1, ian. 1958, p. 120.
14. Séris, G., Vernotte, P., Clavé, A. M. și Kohlmann, P. În: Chim. Anal. **42**, nr. 1, 1960, p. 28.
15. Theer, J. În: Chem. Tech. Berlin, **14**, nr. 3, mart. 1962, p. 164.
16. Viakirev, D. A. și Bryk, A. I. În: Ref. Jurn. Him. nr. 6, 1959, p. 19 173.
17. West, P. W., Sen, S. și Gibson, N. A. În: Anal. Chem. **30**, nr. 8, aug. 1958, p. 1 390.
18. Whatmough, P. În: Nature, **179**, 1957, p. 911.

SCURTE COMUNICARI

R. Vasiliev, J. Fruchter şi M. Jecu: **O nouă metodă de dozare a clorhidratului de metadon**

Clorhidratul de 6-dimetilamino-4,4-fenil-3-heptanonă a fost introdus în terapeutică sub diferite denumiri, ca: clorhidrat de metadonă, polamidon, fenadon, depridol, mecodin, fiind oficializat în numeroase farmacopei (D. A. B. VI; Ph. Dan; Ph. Helv; U.S.P. XVI; Ph. Int.).

Pentru dozarea acestui produs sînt descrise diferite metode: extracţia bazei cu solvenţi, evaporarea solventului şi titrarea ulterioară în mediu apos (D.A.B VI; Ph. Dan; Ph. Helv; Rutschmann Th. Pharm. Acta Helv. nr. 9/10, 1960, p. 482; Zürich); metoda argentimetrică (Ph. Int.); metoda cromatografică cu schimbători de ioni (U.S.P. XVI); metoda gravimetrică sub formă de reineckat (Vogt, H. şi Heeman, I. Pharm. Zhalle. **91**, nr. 8, 1952, p. 311); metoda de titrare în mediu neapos (acid acetic glacial şi anhidridă acetică în prezenţa indicatorului violet de genţiana) (Bayer, I., Pasgay, E., Pharm. Zhalle, **96**, nr. 11, 1957, p. 561).

Tabela 1

CLORHIDRAT DE METADONĂ

Nr. crt.	Cantitatea luată în lucru, g	Cantitatea găsită, %	Eroarea faţă de *M*
1	0,3140	99,82	−0,15
2	0,3181	99,94	−0,03
3	0,3059	99,84	−0,13
4	0,3099	100,10	+0,13
5	0,3122	99,89	−0,08
6	0,2327	99,85	−0,12
7	0,4805	99,96	−0,01
8	0,3832	99,87	−0,10
9	0,3936	100,10	+0,13
10	0,3620	100,20	+0,23
11	0,3703	100,10	+0,13
12	0,3938	100,10	+0,13

$M = 99{,}97$; $S_M = \pm 0{,}036$; $S = \pm 0{,}13$;
$\alpha = 0{,}95$; $t_\alpha = 2{,}20$
$A = 99{,}97 \pm 0{,}08$

Deoarece majoritatea metodelor oficializate prezintă inconveniente din punctul de vedere al preciziei sau al duratei, autorii şi-au propus să stabilească o metodă de dozare mai avantajoasă.

În lucrări anterioare s-a arătat că galbenul metanil poate fi folosit cu rezultate bune ca indicator în medii de titrare constituite din diferiţi solvenţi sau amestecuri de solvenţi (Rev. Chim. **14**, nr. 5, 1963, p. 302; Idem **14**, nr. 6, 1963, p. 352. Idem **14**, nr. 9, 1963, p. 533. Idem **15**, nr. 3, 1964, p. 163. Farmacia **XI**, nr. 7, 1963, p. 393. Die Pharmazie, **11**, 1963, p. 746), substituind avantajos numeroşi indicatori cunoscuţi în literatura de specialitate, deoarece permite alegerea solventului corespunzător dependent de protofilia bazei titrabile, fapt care deschide perspectiva utilizării lui la un spectru larg de baze organice.

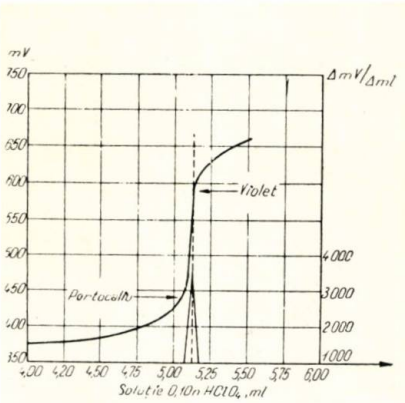


Fig. 1. Titrarea clorhidratului de metadon cu control potenţiometric.

Cercetările efectuate au arătat că clorhidratul de metadonă (care conţine în moleculă o grupare aminică alifatică terţiară, a cărei protofilie nu este influenţată de grupări vicinale) poate fi dozat în mediu de cloroform cu o soluţie titrată de acid percloric în dioxan, în prezenţa galbenului metanil, după o prealabilă tratare cu o soluţie de acetat de mercur (pentru a înlătura interferenţa Cl′).

Tabela 2

MECODIN 1% FIOLE A 1 ml

Nr. crt.	Cantitatea luată în lucru, ml	Cantitatea găsită, %	Eroarea faţă de *M*
1	10,00	0,96	−0,01
2	10,00	0,96	−0,01
3	10,00	0,98	+0,01
4	10,00	0,96	−0,01
5	10,00	0,99	+0,02
6	10,00	0,98	+0,01
7	10,00	0,98	+0,01
8	10,00	0,96	−0,01
9	10,00	0,96	−0,01
10	10,00	0,97	0,00

$M = 0{,}97$; $S_M = \pm 0{,}004$; $S = \pm 0{,}01$;
$\alpha = 0{,}95$; $t_\alpha = 2{,}26$;
$A = 0{,}97 \pm 0{,}009$

Partea experimentală

Reactivii necesari: cloroform; soluţie de acetat de mercur 6% în acid acetic glacial; soluţie acid percloric 0,10 *n* în dioxan cu normalitatea stabilită pe urotropină sau piramidon; galben metanil 0,10% în cloroform.

Tehnica de lucru. Se cîntăresc la balanţa analitică 0,30–0,40 g clorhidrat de metadonă, se aduc într-un flacon de titrare şi se dizolvă în aproximativ 25 ml cloroform. Se adaugă 5 ml soluţie de acetat de mercur, 10 picături de soluţie indicator şi se titrează cu soluţie de acid percloric în dioxan pînă la viraj (de la galben la violet).

1 ml soluţie 0,10 *n* acid percloric = = 0,03459 g clorhidrat de metadonă.

Rezultatele obţinute sînt înscrise în tabela 1.

La dozarea clorhidratului de metadonă din soluţii injectabile izotonizate cu clorură de sodiu (mecodin fiole) se procedează astfel: se evaporă pe baia de apă aproximativ 10 ml soluţie, reziduul se ia de patru ori cu cîte 5 ml cloroform. Pentru îndepărtarea clorurii de sodiu soluţiile cloroformice reunite se filtrează, se spală filtrul cu 5 ml cloroform şi se procedează apoi ca şi la dozarea substanţei.

Rezultatele obţinute sînt înscrise în tabela 2.

Discuții

Pentru verificarea exactității metodei și a preciziei rezultatelor obținute s-a folosit tehnica de titrare potențiometrică cu o concomitentă urmărire vizuală a virajului indicatorului. Acest procedeu a dat rezultate bune și la stabilirea altor metode de dozare în mediu neapos publicate anterior (Farmacia, **9**, nr. 7, 1963, p. 393—395; Rev. Chim. **14**, 1963, p. 303 etc.). Ca instrument de măsură s-au folosit un potențiometru cu tuburi electronice (Orion) și electrozi de platină și calomel. Rezultatele obținute sînt reprezentate în figura 1.

Aprecierea metodei rezultă din coincidența dintre incrimentul maxim al diferențialei curbei de titrare potențiometrică și intervalul de viraj al indicatorului.

Concluzii

Metoda stabilită prezintă următoarele avantaje: folosește ca mediu de titrare cloroformul, solvent ușor de suportat în timpul titrării; indicatorul folosit prezintă un viraj brusc la sfîrșitul titrării; tehnica propusă este deosebit de simplă și rapidă, iar rezultatele obținute sînt precise.

Institutul pentru controlul de stat al medicamentelor și cercetări farmaceutice

H. Beral, B. Wermescher, L. Murea, El. Cuciureanu și M. Madgearu: **Studiul metodei de dozare amperometrică folosind ca agent de titrare sulfat de ceriu, cu aplicare la dozarea prometazinei**

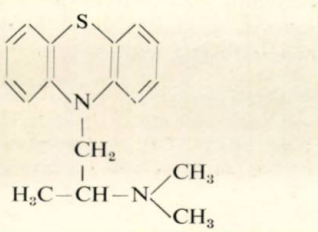
Titrările amperometrice, în care se folosește sulfatul de ceriu ca agent de titrare, prezintă o problemă nouă despre care s-au publicat pînă în prezent puține lucrări.

Autorii și-au propus studierea condițiilor de titrare cu sulfat de ceriu a prometazinei, în vederea aplicării acestei metode în controlul medicamentelor, cu atît mai mult că soluția titrată este foarte stabilă în timp.

Determinările s-au efectuat cu soluție 0,01 *n* de sulfat de ceriu.

Partea experimentală

Prometazina este un derivat fenotiazinic avînd formula:



care se găsește sub formă de clorhidrat sau maleat.

În studiul efectuat s-au urmărit influența tensiunii aplicate la electrozi, concentrația acidului, precum și influența ritmului de titrare. Pentru aceste determinări s-a folosit prometazina în cantitate de 0,01—0,02 g.

La titrarea prometazinei cu sulfat de ceriu, curba de titrare amperometrică are forma din figura 1. Se observă că pe măsura adăugării soluției titrate apare o coloratie roșie care se intensifică, iar galvanometrul arată creșterea intensității de curent aproximativ pînă ce se consumă jumătate din volumul soluției titrate, apoi se observă o diminuare a intensității curentului pînă la o valoare constantă, care coincide cu decolorarea soluției. După

Tabela 1

Nr. crt.	Cantitatea luată în lucru, mg	Cantitatea găsită, %	Eroarea, %
1	14,53	99,14	−0,70
2	13,92	98,93	−0,91
			A = 99,84% ± ±0,70
3	14,46	98,49	−1,35
4	14,46	100,50	+0,66
5	14,53	98,04	−1,80
6	12,48	101,33	+1,49
7	15,60	101,60	+1,76
8	17,97	99,73	−0,11
9	17,97	101,70	+1,86
10	16,75	99,19	−0,65
11	16,75	99,77	−0,07
12	14,38	100,15	+0,31
13	14,38	97,50	−2,34
14	15,49	102,00	+2,16
15	12,48	99,79	−0,05
16	12,48	99,66	−0,18

unii autori [1,2] aceasta s-ar datora reacției de oxidare a prometazinei în două faze: prima fiind caracterizată prin pierderea unui electron și formarea unui produs semichinoidic colorat, iar a doua prin pierderea unui al doilea electron cu decolorarea treptată a soluției, după care intensitatea curentului rămîne constantă la adăugări ulterioare de soluție de titrare.

Pentru a stabili tensiunea optimă ce trebuie aplicată la electrozi, s-a urmărit comportarea soluției la variația tensiunii cuprinsă între 10 și 600 mV, înaintea punctului de echivalență și după punctul de echivalență.

Din curbele rezultate se poate trage concluzia că titrarea se poate efectua la tensiuni cuprinse între 10 și 200 mV.

În ceea ce privește concentrația acidului sulfuric s-a constatat că rezultatele cele mai bune se obțin la o concentrație de 2,5 *n*, care trebuie respectată întrucît la variația concentrației se observă rezultate diferite.

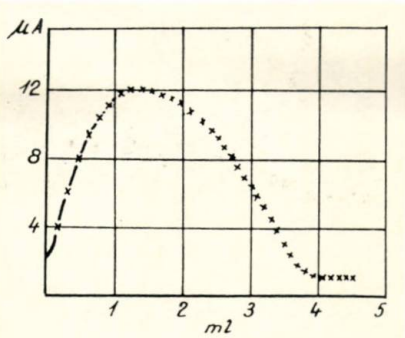


Fig. 1.

Cu privire la ritmul de titrare, s-a adoptat titrarea mai rapidă la prima jumătate, cu adăugări de 0,5 ml soluție titrată la intervale de 30 s, iar în a doua jumătate adăugări de 0,2 ml, menținînd același interval de 30 s.

Pe baza acestor experimentări s-au stabilit condițiile optime de titrare.

Tehnica de lucru. 0,07—0,08 g prometazină, exact cîntărită, se introduc într-un balon cotat de 50 ml, se adaugă **10** ml alcool etilic și se agită pînă la dizolvare, apoi se completează cu apă la semn. Într-un pahar de titrare, care conține 60 ml soluție de acid sulfuric 4 *n* și 25 ml apă, se introduc 10 ml din soluția de prometazină, se scufundă în soluția agitată cu un agitator electromagnetic doi electrozi de platină, la bornele cărora se aplică o tensiune de 50 mV, și se titrează cu soluție de sulfat de ceriu 0,01 *n*, adăugînd pînă la jumătatea titrării cîte 0,5 ml, apoi cîte 0,2 ml, la intervale constante de 30 s.

Se construiește un grafic care are pe abscisă valorile volumului de soluție titrată, iar pe ordonată cele ale intensității curentului indicat de galvanometru. Rezultatele obținute sînt înscrise în tabela 1.

Concluzii

S-au studiat condițiile de dozare amperometrică a prometazinei folosind ca agent de titrare sulfatul de ceriu. S-a stabilit că titrarea decurge în condiții bune prin aplicarea unei tensiuni de 10—200 mV, folosind doi electrozi de platină, iar concentrația acidului sulfuric trebuie menținută la 2,5 *n*.

Erorile se încadrează în limitele de ±0,70%.

Institutul pentru controlul de stat al medicamentelor și cercetări farmaceutice

[1] Dusinsky, G. În: Die Pharmazie, **13**, 1958, p. 478—480.
[2] Michaelis, L., Schubert, M. P. și Granick, S. În: J. Amer. Chem. Soc. **62**, 1940, p. 204; **63**, 1941, p. 351.

Cronică

Simpozionul «Sinteza, analiza și utilizarea schimbătorilor de ioni»

Combinatul chimic «Victoria» a organizat între 12 și 14 noiembrie 1964 un simpozion în care au fost expuse și dezbătute probleme legate de sinteza, analiza și utilizarea schimbătorilor de ioni. La această manifestare au participat peste 150 de specialiști din producție, institute de cercetări și de învățămînt superior din țară. După salutul președintelui sindicatului combinatului, D. Guşăilă, au luat cuvîntul directorul general al acestui combinat, S. Ilarie, care a arătat scopul simpozionului, menționînd totodată produșii principali realizați în cadrul Combinatului chimic-Victoria, precum și președintele C.I.T.-Victoria, D. Ruja, care a prezentat programul de desfășurare a lucrărilor.
În continuare au fost expuse lucrările referitoare la tema simpozionului:

M. Zapan, Gh. Mastacan, V. Andreescu, E. Vrăbiescu, Z. Coşocaru, G. Titirică, M. Constantinescu (Institutul de petrol, gaze și geologie, București): **Studiu asupra cationitului CS-2 ca dedurizant prin metoda determinării efectului potențialului electric de schimb ionic.**

S-a cercetat activitatea de dedurizant a cationitului CS-2 în comparație cu aceea a cationitului Amberlite IR-120 prin metoda originală a înregistrării potențialului electric propriu format în timpul schimbului ionic. De asemenea s-au efectuat analize roentgenografice în vederea determinării texturii cristaline a cationiților. Rezultatele au dovedit că cei doi cationiți prezintă aproape aceleași caracteristici și au aproape aceeași capacitate de dedurizare.

M. Constantinescu, V. Andreescu, G. Titirică, M. Zapan (Institutul de petrol, gaze și geologie, București): **Studiu cinetic al variației vitezei de schimb a cationitului CS-2 sub acțiunea tensiunii electrice aplicate.**

S-au arătat variațiile concentrațiilor ionilor Ca^{2+} și ale *p*H-ului soluțiilor care ies în urma schimbului cu aplicarea unor tensiuni electrice și care duc la creșterea sau micșorarea vitezei de schimb a cationitului regenerat acid.
Studiul cinetic al aplicării de tensiuni exterioare în timpul schimbului de ioni are importanță atît teoretică cît și practică, în ceea ce privește durata unei șarje de schimbător și pentru stabilirea unor condiții optime de schimb și regenerare.

M. Zapan, E. Vrăbiescu, V. Andreescu (Institutul de petrol, gaze și geologie, București): **Acțiunea de schimb ionic a cationitului CS-2 asupra organismului uman.**

Se arată că schimbul de ioni este posibil și în țesutul organic uman. Aplicat direct pe corp, cationitul CS-2 (precum și alți cationiți H^+ sau Na^+), absoarbe ionii Ca^{2+} și Mg^{2+} din țesutul organic. În modul acesta pot fi înlăturați ionii care sînt în exces față de echilibrul unui metabolism normal din organism și care provoacă dureri cu aspecte reumatice și de spondiloze.

I. Sohoverschi (I.S.C.I.R., București): **Comportarea schimbătorilor de ioni din instalațiile de demineralizare.**

Se prezintă caracteristicile fundamentale ale procesului de schimb ionic și însemnătatea cunoașterii acestor valori pentru o proiectare și o exploatare judicioasă. De asemenea se semnalează greutățile întîmpinate la tratarea unor ape cu conținut ridicat de substanțe organice, recomandînd pentru îndepărtarea acestor substanțe folosirea de membrane schimbătoare de ioni.

M. Mîndrea (Fabrica Teba. Arad): **Dedurizarea apei în industria textilă prin folosirea schimbătorilor de ioni indigeni.**

După prezentarea unor considerații generale asupra necesității dedurizării apei din instalațiile termoenergetice, și mai cu seamă a acelora pentru finisarea textilă, se arată posibilitățile și realizările eliminării multor defecțiuni în procesele tehnologice respective prin folosirea schimbătorilor de ioni indigeni pentru dedurizarea apelor industriale.

Produsele chimice românești la tîrgurile și expozițiile internaționale

În lunile septembrie și octombrie ale anului 1964 produsele chimice românești au fost expuse, între altele, la tîrgurile din Viena și Alger.

Tîrgul din Viena

Între 13 și 26 septembrie 1964 a avut loc cea de-a 80-a ediție a tradiționalului Tîrg internațional de toamnă de la Viena. Tîrgul a reunit 26 de națiuni față de 24 de națiuni participante la ediția precedentă. Caracteristica principală a tîrgului a constituit-o nivelul tehnic ridicat al exponatelor.
La tîrgul din Viena, pavilionul românesc, care a cuprins o gamă variată de produse industriale, între care și produse chimice, a fost bine apreciat de vizitatori și de specialiști și s-a bucurat de succes.
Între produsele chimice care au prezentat interes deosebit se pot cita: polistiren, policlorură de vinil, fenol, bicromat de sodiu, tripolifosfat de sodiu, fenol și cauciuc sintetic. Cu ocazia acestui tîrg s-au dus tratative cu circa 20 firme austriace pentru achiziționare de produse chimice românești. Tranzacțiile pentru vînzarea produselor chimice românești cu ocazia tîrgului de la Viena însumează circa 160 000 $.

Tîrgul din Alger

Între 26 septembrie și 11 octombrie 1964 a avut loc Tîrgul internațional de mostre din Alger. În cadrul tîrgului au fost reprezentate 23 de țări, unele participînd cu pavilioane de expoziție, iar altele cu birouri comerciale. Produse chimice au fost expuse de către țara noastră, precum și de U.R.S.S., Bulgaria, R.A.U., Tunis și Cuba. Produsele chimice românești care au fost expuse în două vitrine, au cuprins: sodă caustică electrolitică și de caustificare, sodă calcinată, bicromat de sodiu, clorură de calciu, clorură de var, clorură de aluminiu, pămînturi decolorante, vaseline și uleiuri de vaselină, alcooli grași, acid salicilic, hidrocarburi aromatice, coloranți, tananți vegetali și sintetici, bachelită-praf, antibiotice și Gerovital H3. Produsele chimice expuse au făcut o bună impresie atît publicului, cît și specialiștilor care au vizitat pavilionul R P.R.
În cadrul tîrgului s-au dus tratative cu circa 10 firme algeriene. Produsele pentru care s-a arătat un interes deosebit au fost: Gerovital H3, antibiotice condiționate, hidrocarburi aromatice, clorură de var, sodă caustică, sodă calcinată, bicarbonat de sodiu, clorură de calciu și coloranți.

Sesiunea internațională de protecția muncii și contra incendiilor din industria chimică

Protecția muncii și contra incendiilor a fost tema unei sesiuni internaționale organizate între 27 și 29 octombrie 1964, la Berlin, de Asociația «Chemische Technik» din «Kammer der Technik», împreună cu secția principală chimie din Con-

siliul economic din R.D.G. și sindicatul lucrătorilor din industria chimică.
La această sesiune, de deosebită amploare, au participat specialiști din R.P. Bulgaria, R.S. Cehoslovacă, R.P. Romînă și R.P. Ungară. Programul ei a cuprins o serie de teme interesante care au stîrnit discuții vii.

Z. Alexieva și G. Dimov, Sofia, au prezentat « *Cercetări experimentale asupra acțiunii pneumosclerozante a bioxidului de sulf* ». Acest studiu experimental, efectuat timp de mai mulți ani pe un număr de peste 100 de animale, a arătat că concentrații mai mari de bioxid de sulf cauzează procese inflamatorii cronice la organele respiratorii superioare, precum și pneumoscleroze toxice. De asemenea s-au constatat tulburări ale bilanțului acid-bază, care pot trece în acidoze compensate.
Aceeași autori s-au ocupat și de « *Îmbolnăviri profesionale în masă prin clornaftalină* », cercetări efectuate pe un mare număr de muncitori din producție care vin în contact cu clornaftalina (în industria electrotehnică, unde condensatoarele sînt apărate contra influențelor atmosferice prin straturi izolante de clornaftalină). Pe baza observațiilor de medicină internă, neurologie și dermatologice s-au putut stabili o serie de leziuni și transformări.

H. Bernhard, Berlin, în expunerea sa « *Efectuarea cu succes a unor încercări de stingere a focului pe un tanc cu diametrul de 25 m în 1962 în R.D.G.* » discută probleme referitoare la analizele de aer, înălțimea și cantitatea de spumă, indicele de spumare, analiza mediului de ardere, temperaturi etc., precum și probleme de organizare a combaterii incendiilor în depozite de tancuri, ca; stropirea incendiilor, instalații de spumare semistaționare și staționare etc.

R. Bohnke, Dresda, în lucrarea « *Întreținerea planificată, preventivă a instalațiilor chimice din punctul de vedere al protecției muncii* » s-a ocupat cu o serie de aspecte importante ale acestei probleme: esența și conținutul întreținerii instalațiilor ca mijloc de păstrare a valorii acestora, principiul tehnicii lipsite de pericol prin întreținerea planificată a instalațiilor, micșorarea uzurii morale a instalațiilor chimice prin cunoștințe tehnico-științifice din domeniul tehnicii securității etc.

A. Brandt, Halle—Wittenberg, a abordat în referatul « *Despre sarcinile și modul de acțiune a unui institut pentru igiena muncii aplicate în industria chimică* » unele probleme organizatorice deosebit de interesante.

G. Demgenski, Berlin, a prezentat un referat amplu despre « *Organizarea și modul de lucru al organelor de protecție contra incendiilor din industria chimică și colaborarea cu conducerea V.V.B. și a întreprinderii* ».

W. Fischer, Freiberg, s-a ocupat de « *Posibilitățile de aprindere prin scîntei produse mecanic a amestecurilor explozibile de aer-gaz, respectiv aer-vapori* ». Se prezintă, critic, rezultatele foarte variate cunoscute pînă în prezent ale cercetărilor referitoare la capacitatea de aprindere a scînteilor. De asemenea, sînt comunicate cercetările autorului asupra mînuirii manu-

V. Cocheci, R. Taubert, F. Winter (Institutul politehnic-Timișoara): **Contribuții la purificarea apelor reziduale cu ajutorul schimbătorilor de ioni.**
Se arată posibilitatea utilizării cărbunelui sulfonat la purificarea preliminară a apelor reziduale de la distileriile de lemn. Pentru eliminarea fenolilor din apele reziduale limpezite s-au obținut rezultate bune folosind cationitul CS-1. Pentru ape reziduale cu conținut ridicat de sulfați, purificarea finală poate fi realizată cu anionit puternic bazic.

V. Borbință (Combinatul de celuloză și hîrtie — Suceava): **Comportarea schimbătorilor de ioni străini și indigeni la instalația de desiliciere, de dedurizare la cald de la Combinatul de celuloză și hîrtie-Suceava.**
Folosirea cationitului CS-2 în instalațiile pentru desiliciere și dedurizare la cald din combinat a dat rezultate mulțumitoare. Prin înlocuirea în instalațiile de filtrare a cationitului Staionit F Extra cu cationitul CS-2 s-au realizat importante economii în privința consumului de apă desiliciată pentru pregătirea filtrului și a regenerantului, ceea ce a dus în final la reducerea prețului de cost.

Fl. Samargiu (Uzina de superfosfați și acid sulfuric-Năvodari): **Schimbătorii de ioni întrebuințați de Uzina-Năvodari pentru obținerea apei demineralizate care se utilizează la producerea aburului de înaltă presiune.**
Se arată greutățile întîmpinate la regenerarea cationiților folosiți, ca, de exemplu, fenomenele de gipsare care apar în urma regenerării cu acid sulfuric și care duc la o scădere a activității de schimb ionic.
Cînd s-a introdus o preregenerare cu clorură de sodiu înainte de tratare cu acid sulfuric, inconvenientul semnalat a fost înlăturat.
De asemenea s-a arătat cum coroziunea pereților de oțel la filtrele cationice acide a fost evitată prin aplicarea unui lac pe bază de clor-cauciuc.

S. Apostolache (Uzinele de produse sodice — Ocna Mureș): **Studiu asupra capacității de schimb ionic a schimbătorilor de ioni tip Victoria.**
Se fac aprecieri comparative asupra capacității de schimb ionic a schimbătorilor de ioni fabricați la Combinatul chimic-Victoria și Duolite C-20, Dowex 50, Wofatit KPS-200, Permutit RS, Allassion CS, arătîndu-se superioritatea unor probe CS-2, ca, de exemplu, în privința randamentului de schimb ionic sau a eficienței de regenerare.

O. Popa (Combinatul chimic-Victoria): **Realizările și perspectivele de dezvoltare a producției de schimbători de ioni la Combinatul chimic-Victoria.**
Se prezintă etapele parcurse și colaborările cu unele institute de cercetări și uzine pentru realizarea producției de schimbători de ioni la Combinatul chimic-Victoria, precum și perspectivele de lărgire a producției cantitativ și ca sortimente de cationiți și anioniți și reducerea prețului de cost după obținerea unor materii prime pe cale petrochimică. Un frumos program de activitate.

O. Popa, I. Gros, H. Knall, G. Ciornei (Combinatul chimic-Victoria): **Sulfonarea copolimerului stiren-divinilbenzen.**
Se prezintă cercetările experimentale în fază de laborator pentru sulfonarea copolimerului stiren-divinilbenzen efectuate la Combinatul chimic-Victoria referitor la: natura copolimerului, agenții de sulfonare, catalizatorul de sulfonare, dizolvantul organic, diluarea amestecului de reacție, variația în volum a copolimerului în urma sulfonării și rezistența termică a cationitului, precum și rezultatele obținute în instalația-pilot. De asemenea se indică consumurile specifice și prețul de cost al copolimerului.

O. Popa, I. Gros, El. Lateș, L. Sava (Combinatul chimic-Victoria): **Anionit puternic bazic pe bază de copolimer stiren-divinilbenzen; cercetări de laborator.**
Se arată cercetările făcute în vederea obținerii unui anionit puternic bazic cu eficacitate ridicată, în scopul stabilirii unui proces tehnologic rentabil și al consumurilor specifice. De asemenea s-a urmărit influența diferiților parametri asupra capacității statice și dinamice de schimb în vederea măririi eficacității anionitului.

O. Popa, I. Gros, M. Murgu (Combinatul chimic-Victoria): **Cationit slab acid pe bază de copolimer metacrilat de metil-divinilbenzen; cercetări de laborator și pilot.**
Se expune obținerea unui cationit carboxilic pe bază de copolimer metacrilat de metil-divinilbenzen în fază de laborator și pilot.
Rezultatele experimentale obținute au arătat că schimbătorul de ioni are capacitatea de schimb, domeniul *p*H, și temperatura de lucru similare schimbătorilor de ioni străini pe bază de rășini acrilice.
Acest cationit slab acid poate fi utilizat în serie cu cationiți puternic acizi și anioniți pentru dedurizarea și demineralizarea apelor industriale pînă la puritatea apei bidistilate.

O. Popa, I. Gros, H. Knall (Combinatul chimic-Victoria): **Dependența coeficientului de gonflare a copolimerului stiren-divinilbenzen în funcție de conținutul în divinilbenzen.**

S-a determinat coeficientul de gonflare în funcție de conținutul în divinilbenzen la o serie de copolimeri preparați din stiren-DVB cu un conținut de 2—16% DVB. S-a constatat că asemenea copolimeri preparați cu un adaos de clorbenzen dau cationiți cu o foarte bună rezistență mecanică.

D. Costian, D. Berșadschi, C. Vasilescu, V. Iurcenko, E. Stanciu (Uzinele ICECHIM): **Schimbători de anioni slab bazici obținuți prin nitrarea și reducerea copolimerilor stiren-divinilbenzen.**

Nota I. Prin studierea factorilor care influențează procesul de nitrare a copolimerilor, au fost stabilite condițiile optime de lucru. Produsele obținute au un conținut de 14,4% azot, ceea ce corespunde dinitroderivatului.

Nota II. Cele mai bune rezultate pentru agenți reducători s-au obținut cu Na_2S_2 (și sub raport economic). Studiind influența raportului dintre reactanți, au fost stabilite condițiile optime de reducere. Anioniții obținuți au formă sferică și capacitate de schimb statică de 8,5 mval/g, preț de cost redus și materie primă accesibilă. Rezultă că acest procedeu de sinteză a anioniților slab bazici este superior celui bazat pe clormetilare și aminare.

Nota III. Structura anioniților slab bazici cu grupă de amină primară legată direct de nucleul benzenic a fost stabilită prin spectroscopie în infraroșu și exprimată cu ajutorul indicilor cantitativi. Lucrarea, total originală, a stabilit influența hotărîtoare a grupelor aminice și rolul corectiv al grupelor nitro nereduse.

D. Costian, D. Berșadschi, C. Vasilescu, V. Iurcenko, E. Stanciu (Uzinele ICECHIM): **Schimbători de anioni puternic bazici obținuți prin clormetilare cu paraformaldehidă și acid clorhidric, urmată de aminare.**

Nota I. Lucrările efectuate în mediu apos și în mediu neapos au permis stabilirea dizolvantului optim: 1,2-dicloretan, selecționat dintr-o serie de șase hidrocarburi aromatice și derivați halogenați. S-au stabilit condițiile optime de lucru care au permis introducerea pînă la 23% clor, corespunzînd unui grad de clormetilare de 100%.

Nota II. Pentru aminarea copolimerilor stiren-divinilbenzen clormetilați, au fost studiate amine alifatice, heterociclice și aromatice.
Primele două clase de amine terțiare au permis obținerea de anioniți puternic bazici de calitate superioară, cu capacități statice de circa 3,3 mval/g, comparabile cu produsele similare din import.

B. Calmanovici, El. Bădulă (ICECHIM — București): **Separarea HCl de CH_3COOH cu ajutorul schimbătorilor de ioni.**

Pentru separarea acidului clorhidric de acid acetic au fost încercați anioniții: Amberlite IRA-400, IRA-410, Dowex 2, Castell A-300 și Relite 3-A, care în prealabil au fost supuși unei spălări a clorului. Ca soluție de alimentare s-a folosit apa reziduală de la fabricarea butiratului polivinilic.
Rezultatele au arătat că separările obținute sînt inferioare celor înregistrate cu diferiți alți cationiți în condiții de lucru similare.

El. Rotaru, R. Dăneț, D. Ursescu (Fabrica de antibiotice — Iași): **Aplicarea schimbătorilor de ioni la îndepărtarea substanțelor pirogene și hipotensive la antibiotice.**

Soluțiile de streptomicină pirogene, precum și cele de histamine au fost trecute peste cationitul S.B.S. și anionitul E.D.E., obținîndu-se rezultate satisfăcătoare atît în ceea ce privește ciclul de purificare, cît și randamentul de lucru. În prezent se fac încercări cu cationitul CS-2.

M. Dumitrescu, H. Mayer, N. Reusz, D. Ursescu, El. Rotaru (Fabrica de antibiotice — Iași): **Sorbția streptomicinei pe schimbători de ioni după un nou procedeu.**

S-a pus la punct o tehnologie de lucru îmbunătățită la faza de purificare a streptomicinei pe o rășină carboxilică, Amberlite IRC-50, cu posibilități de aplicare industrială.
Streptomicina obținută este calitativ superioară prevederilor farmacopeelor străine.

Gh. Peteu (Laboratorul radioizotopi — Ploiești): **Studiul introducerii schimbătorilor de ioni produși de Combinatul chimic-Victoria în operațiile cu trasori radioactivi din industria petrolieră.**

Se prezintă posibilitățile de studiu al schimbului izotopic prin intermediul izotopilor radioactivi. Metodica sugerată de determinarea pe cale radiometrică a schimbului izotopic prezintă o serie de avantaje față de procedeul clasic. De asemenea s-a urmărit comportarea schimbului de ioni la activități mari în procesul de retenție-diluție la unii izotopi radioactivi.

ale a ustensilelor în locurile din producție unde există pericol de explozie.

G. Frey, Freiberg, în referatul «*Încărcarea electrostatică la mișcarea prafurilor*» se ocupă mai întîi, comparativ, de fenomenele de încărcare la prafurile industriale mobile, cunoscute din literatură, prezentînd în continuare cercetările și rezultatele proprii asupra factorilor care influențează încărcarea electrostatică la prafuri mobile.

H. Hanel, Freiberg, a ales ca temă de referat «*Încercarea foilor și a altor amenajări pentru micșorarea presiunii prin pulverizarea prafului de cărbuni pe un cazan experimental*». Se expun obturatoarele cercetate, de exemplu foi (metale și materiale plastice), ventile și ferestre pentru micșorarea presiunii etc. De asemenea sînt indicate presiunile și timpii de solicitare. Din comparația rezultatelor obținute reies avantajele și dezavantajele diferitelor instalații de micșorare a presiunii și perspectivele introducerii lor în practică.

M. Köhnke, Berlin, a prezentat conferința «*Îmbrăcămintea și mijloacele de protecția muncii*» în care se arată importanța îmbrăcămintei de protecție și a mijloacelor de securitate a muncii pentru oamenii muncii și se explică diferența dintre îmbrăcămintea profesională, igienică și de protecția muncii.

«*Cerințele de calitate de securitate pentru mijloacele de producție*» constituie tema referatului lui E. Möhler, Dresden.

J. Neumann, Praga, s-a ocupat de «*Siguranțe capilare rezistente pentru străpungerea flăcărilor*». Autorul folosește la toate aceste tipuri de siguranță un strat de bile suprapuse, dimensionate după cercetări personale. Se arată avantajele prezentate de aplicarea straturilor de bile, cu mențiunea că tipizarea lor nu este posibilă, întrucît toate tipurile de siguranță pentru străpungerea flăcărilor trebuie încercate în condițiile practice. În R.S. Cehoslovacă s-au publicat standarde referitoare la încercarea, aplicarea și dimensionarea bilelor, care să vină în ajutorul consumatorilor și care vor fi puse la dispoziția și a altor state din lagărul socialist.

H. J. Prause, Halle-Wittenberg, s-a preocupat de «*Diferite probleme ale protecției muncii și igiena muncii la procesele electrotermice*», arătînd că, în afară de diferențele de tensiune, în industria electrotermică mai apar probleme de curent de înaltă tensiune privitoare atît la acțiunile inductive ale cîmpurilor magnetice puternice cît și la acțiuni mecanice. Cantitățile mari de căldură legate de procesul de producție cauzează temperaturi ridicate la locul de muncă, ceea ce necesită o îmbrăcăminte de protecție care să reflecte radiațiile termice. Concomitent, aceste procese sînt legate de emiterea de cantități mari de praf și gaze, a căror înlăturare era, la sistemele mai vechi, uneori destul de anevoioasă.

Referatul lui K. H. Richter, Halle-Wittenberg, avea ca temă «*Cercetări asupra influenței căldurii iradiate extreme asupra muncitorilor și împiedicarea ei*». Se arată gradul și acțiunea căldurii iradiate extreme la repararea unui cuptor Siemens-Martin, intensitatea radiațiilor la

schimbarea electrozilor într-o instalaţie de carbid, precum şi gradul de iradiere de căldură la combaterea unui incendiu la un rezervor de carburant. Se recomandă acordarea unei deosebite atenţii îmbrăcăminţii de protecţie contra radiaţiilor.

G. Schulze, Freiberg, arată în referatul « *Încercări comparative efectuate cu agenţi de stingere fabricaţi şi folosiţi în R.D.G. la incendii de lichide* » rezultatele comparative obţinute la o serie mare de încercări cu agenţii uzuali de stingere a incendiilor de benzină, benzen şi lampant, în privinţa activităţii lor, a cheltuielilor necesare, precum şi a tehnicii şi tacticii. Într-o altă serie de încercări s-a urmărit comparativ combaterea incendiilor pe suprafaţă mare (200 m^2), cauzate de carburanţi de aviaţie, cu agenţi şi procedee folosite în prezent în R.D.G.

În referatul « *Metode pentru determinarea pericolului de aprindere şi ardere a pieselor din materiale plastice* » W. Söder, Freiberg, arată, pe baza determinărilor efectuate în Institutul pentru securitatea minelor — Freiberg asupra pericolului de aprindere a materialelor plastice, ce metode utilizate pentru cercetarea altor materiale pot fi aplicate cu modificările respective în copul propus.

P. Storm, Halle, a prezentat referatul « *Măsuri de protecţie simple şi imediate luate în întreprinderile mai vechi la acţiunea unor gaze dăunătoare sănătăţii* », în care propune metode pentru îmbunătăţirea condiţiilor existente în întreprinderile mai vechi.

În referatul asupra « *Experienţelor dobîndite în domeniul igienii muncii în întreprinderile de carburanţi* » J. Sykora s-a oprit asupra problemelor referitoare la: natura substanţelor dăunătoare folosite în întreprindere; determinările analitice ale acestora; organizarea muncii într-un laborator din punctul de vedere al igienii muncii; concentraţia substanţelor dăunătoare în uzină; organizarea protecţiei contra gazelor în întreprinderi.

H. Tetzner, Dresda, a expus « *Problemele pericolului încărcării electrostatice a persoanelor* » arătînd cauzele care produc aceste încărcări, însemnătatea lui şi explicaţia mecanismului problematic al încărcării. Se prezintă urmările unor asemenea încărcări şi se indică posibilităţile de evitarea lor.

Acelaşi autor s-a ocupat şi de « *Problemele coordonării măsurilor de protecţia muncii în ţările socialiste* ».

Pornind de la necesitatea unei uniformizări în acest domeniu şi de la stadiul actual din industria chimică, se discută premisele pentru o coordonare şi se fac propuneri pentru realizarea ei.

L. Urbancová, Nováky, a prezentat un referat asupra « *Măsurării indicilor de tehnica securităţii în R.S. Cehoslovacă* ». Pe baza măsurătorilor proprii, autorul a discutat problema determinării limitei de explozie, a temperaturii de aprindere şi a străpungerii aprinderii. De asemenea este discutat stadiul actual al tehnicii experimentale şi al standardizării metodelor de măsurare în R. S. Cehoslovacă. Referatul lui K. Weinger s-a referit la « *Antrenamentul contra avariilor* ».

H. Wild, Lauchammer West, a prezentat « *Cercetările şi încercările medicale în vederea alegerii echipelor de salvare la catastrofe* ». După prezentarea necesităţii alegerii unor oameni sănătoşi şi voinici pentru echipele de salvare la catastrofe şi a insuficienţei testelor folosite pînă în prezent, se arată mijloacele moderne aplicate pentru verificarea şi antrenarea capacităţii echipelor alese.

În referatul « *Contribuţii la sistemul semnalizării, sesizării, cercetării şi valorificării avariilor în industria chimică* », M. H Winkler, Berlin, arată că sistemul de protecţia muncii şi a sănătăţii este completat de un sistem de învingere a avariilor. Se discută perfecţionarea metodelor, respectiv organizaţiilor de cercetare, precum şi problema calificării, a cercetării în domeniul tehnicii securităţii şi a formării inspectorilor de securitatea muncii.

A. Zimmerman (VEB Leuna-Werke « Walter Ulbricht ») a ales ca temă de referat « *Experienţe dobîndite la aprecierea instalaţiilor chimice în privinţa pericolului de incendiere şi de explozie* », arătînd că aprecierea justă a diferitelor instalaţii în privinţa protecţiei contra incendiilor şi a exploziilor nu este numai o problemă de securitate a producţiei, ci şi o sarcină importantă din punct de vedere economic, de ea depinzînd mult investiţiile financiare.

În referatul « *Probleme de protecţia muncii la proiectarea instalaţiilor chimice* », Z. Zamorski (Asociaţia inginerilor şi tehnicienilor din industria chimică şi construcţii din Polonia, Varşovia) se ocupă de două probleme fundamentale: 1) procese, respectiv determinarea gradului de periclitate datorită substanţelor toxice şi pericolului de incendiere, explozie şi accidente; 2) caracteristica planului fundamental al uzinei, adică localizarea uzinei, gospodărirea terenului uzinei, ţinînd seamă de distanţele dintre obiecte, străzile, reţeaua de apă şi de canalizare, secţiile sociale şi generale etc. Se mai discută directivele fundamentale pentru tehnica securităţii.

Ţara noastră s-a înscris în programul sesiunii cu patru referate.

În lucrarea « *Problemele fenomenelor de autoaprindere în industria petrochimică şi măsuri pentru combaterea ei* » se discută îndeosebi problemele legate de autoaprindere şi de exploziile la fabricarea cauciucului sintetic şi a acetilenei. De asemenea s-au indicat măsurile luate pentru o protecţie optimă contra pericolelor de incendii şi s-au discutat cei mai adecvaţi agenţi pentru stingerea incendiilor în industria petrochimică.

În referatul « *Modificarea unor procese biochimice* », N. Petrescu, E. Radovici, E. I. Teodorescu şi G. Tobă s-au ocupat de eondiţiile din vecinătatea unei instalaţii de electroliză. Timp de doi ani a fost cercetată, în toate anotimpurile, concentraţia în mercur din încăperile de lucru. Concomitent s-a ţinut sub observaţie funcţionarea ficatului la 130 de tehnicieni şi muncitori cu ajutorul unor teste biologice, stabilindu-se modificările acestei funcţionări cauzate, probabil, de o concentraţie ridicată de mercur din atmosferă. De asemenea s-au efectuat consultaţii clinice pentru personalul din producţie, legîndu-se rezultatele obţinute de vîrsta oamenilor, vechimea în profesie, durata timpului de lucru, locul de muncă etc. S-au putut stabili factorii care duc la impurificarea atmosferei la locul de muncă, astfel încît pe baza lor lipsurile semnalate au fost înlăturate.

Z. Gerschin, I. Grigorescu, G. Rîşcă şi G. Tobă au prezentat în referatul « *Concentraţiile maxime din încăperile de lucru şi probleme de securitate a sănătăţii în industria materialelor plastice* » rezultatele cercetărilor toxicologice efectuate într-o producţie de fibre poliamidice, cu scopul stabilirii impurificării mediului industrial. Cercetările toxicologice au cuprins atît secţia de caprolactamă cît şi sectorul textil şi de prelucrare a fibrelor poliamidice. Concomitent au fost efectuate cercetări chimice asupra muncitorilor din secţiile de monomer şi de polimerizare.

O. Miclescu, E. Siariu, M. Băl-teanu şi I. Teslaru, L. Timofte şi R. Giurgiu, au prezentat « *Cîteva consideraţii asupra gradului de acţiune a îmbrăcăminţii de protecţie la fabricarea nitro- şi aminoderivaţilor* », arătînd că în R. P. Romînă se dă o deosebită atenţie protecţiei sănătăţii la prelucrarea acestor substanţe, de exemplu prin automatizarea unor procese sau prin introducerea unor substanţe mai puţin toxice. De asemenea, un rol de seamă îi revine îmbrăcăminţii de protecţie. La fabricarea benzidinei, anilinei şi unor nitroderivaţi s-au făcut cercetări asupra valabilităţii îmbrăcăminţii de protecţie, a naturii ţesăturilor utilizate şi a eficacităţii procedeelor de spălare măsurile de protecţie fiind luate pentru condiţiile specifice ale echipamentului de protecţie al muncitorilor din fiecare domeniu de producţie. Din lucrările efectuate s-au tras concluzii asupra determinării procedeului celui mai eficace de spălare, şi a ţesăturii celei mai adecvate pentru îmbrăcămintea de protecţie etc.

În cadrul manifestării s-au programat o serie de vizite la diferite întreprinderi din R.D. Germană. De asemenea, au fost vizionate filme cu subiecte referitoare la protecţia muncii şi contra incendiilor.

Al doilea Simpozion internaţional despre « Produse pure în ştiinţă şi tehnică »

Între 28 septembrie şi 2 octombrie 1965 e va ţine la Dresda uni Smpozion internaţional despre « Produse pure în ştiinţă şi tehnică », organizat de Societatea de ch mie din R.D.G., Societatea de fizică din R.D.G., precum şi de Societatea minerilor şi metalurgiştilor germani.

Sînt revăzute ca secţii în care se vor desfăşura lucrări următoarele:

— Metode chimice de purificare.

— Metode fizice de purificare — moduri de formare a monocristalelor.

— Procedee de analiză a substanţelor pure.

— Structura reală.

— Proprietăţi sensibile la perturbaţii.

— Seminarul teoreticienilor — modificări în metale cu structură cubică centrată.

UNELE MĂSURI DE PROTECȚIA MUNCII

La fabricarea furfurolului

Furfurolul are o acțiune iritantă asupra mucoaselor nasului, gîtului și ochilor și asupra sistemului nervos, provocînd congestionarea pielii, iritarea conjunctivelor și a mucoaselor organelor respiratorii și excitabilitatea generală a organismului. În doze mai mari sau inhalat timp mai îndelungat, furfurolul provoacă dispnee, salivație, mișcări dezordonate și crize de epilepsie.

În afara modificărilor cutanate, furfurolul provoacă și alte simptome de intoxicare generală sub formă de oboseală, lipsă de poftă de mîncare, somnolență și reducerea potenței.

Pentru a feri pielea de contactul direct cu furfurolul se recomandă folosirea următorului unguent: glicerină 50 g, talc 30 g, amidon 20 g, gelatină 8 g, soluție de acid boric 1% 142 g.

Ca măsură generală, toți muncitorii care în timpul lucrului sînt expuși acțiunii furfurolului trebuie să fie supuși unui control permanent efectuat de un medic internist, un neurolog și un dermatolog.

Concentrația maximă a vaporilor de furfurol în zona de lucru nu trebuie să depășească 0,01 mg/l, peste această concentrație fiind obligatorie purtarea unei măști de protecție.

În afara proprietăților sale toxice, furfurolul sub formă de vapori în amestec cu aerul formează amestecuri explozive. În funcție de umiditatea aerului, la o concentrație în aer de peste 2,1% furfurol, temperatura de autoaprindere variază între 315 și 393°C, față de alcoolul etilic, care la o concentrație de peste 3,28% se autoaprinde la 392°C, și față de benzină, care la o concentrație de peste 1,3% se autoaprinde la 300°C. Această indicație determină ca furfurolul în timpul procesului de producție, al depozitării sau al transportului să fie manipulat în condiții de precauție, recomandate pentru substanțele explozive și ușor inflamabile.

Literatura de specialitate indică formarea unor amestecuri explozive ale furfurolului și cu unii compuși anorganici cu caracter de peroxizi, care explodează la temperatura de 270°C. De asemenea, există indicații care nu exclud nici posibilitățile de formare a autohidroperoxizilor care se descompun spontan, cu eliminarea unei anumite cantități de energie.

La fabricarea cauciucurilor sintetice

Dezvoltarea rapidă a industriei de cauciuc sintetic în U.R.S.S. în acești ani a determinat o largă acțiune de cercetare a noxelor în uzinele de cauciuc existente, pentru luarea unor măsuri corespunzătoare de protecție în proiectarea și exploatarea noilor unități.

Compoziția gazelor care se degajă în producția diferitelor tipuri de cauciuc este complexă și variază de la o fază de fabricație la alta. În general, majoritatea degajărilor sînt constituite din monomeri, dar în anumite cazuri aerul încăperilor de producție din fabricile de cauciuc sintetic poate fi impurificat cu produse ale reacțiilor secundare, al căror conținut procentual în materia primă este redus, dar care, din cauza transformărilor chimice care au loc în timpul reacțiilor, se pot degaja în timpul prelucrării în cantități mai mari.

Cercetările efectuate în una dintre uzinele de cauciuc butadien metilstirenic au dovedit că existența unor anumite concentrații de substanțe toxice în aerul încăperilor de producție este determinată frecvent de etanșeitatea insuficientă a aparatelor, evaporarea de produse din instalațiile deschise, canalizare etc. Neetanșeitatea dispozitivelor de prelevare a probelor duce frecvent la degajarea intensă de substanțe toxice sub formă de vapori și de gaze. Trebuie să se reducă la maximum această operație prin introducerea de analizatoare în fluxul de fabricație. O altă sursă de impurificare a aerului o constituie pompele. În instalațiile existente se propune înlocuirea pompelor actuale cu pompe fără presgarnituri, iar în instalațiile noi se propune înlocuirea pompelor prin cădere liberă.

Studiul clădirilor folosite pentru fazele finale de fabricație a cauciucurilor sintetice a arătat că existența de comunicații libere între etaje favorizează răspîndirea gazelor în toate etajele. O problemă deosebită o constituie ventilația, mai ales în zonele în care au loc degajări de căldură. Zona de aspirație a aerului curat, care trebuie introdus la locul de muncă, trebuie bine studiată în funcție de condițiile locale de amplasare a uzinei. De asemenea, pentru noile unități trebuie rezolvată și problema înălțimii la care trebuie evacuate în atmosferă gazele toxice, pentru a feri întreaga platformă industrială de impurificări, recomandîndu-se în acest scop o înălțime minimă de 75 m.

Pentru produsele noi, și în special pentru auxiliarii folosiți în fabricarea cauciucurilor sintetice, este necesar să se elaboreze metode de analiză rapide și de mare sensibilitate, care să indice prezența lor în atmosfera de lucru.

Cercetătorii sovietici au constatat că complexul de substanțe cu care se lucrează în fabricile de cauciuc sintetic poate produce tulburări ale sistemului nervos central, sistemului cardiovascular și ale funcțiunilor de termoreglare. Oamenii de știință sovietici, spre deosebire de cercetătorii din alte țări, au dovedit că derivații benzenului au o acțiune specifică asupra sîngelui și organelor hematopoetice. Studiile făcute de o serie de cercetători în ultimii ani, ca M. S. Zlohina, A. A. Faustov, A. I. Ivanov, E. A. Kapkaev și alții, au arătat că unele substanțe toxice din producția de cauciuc sintetic nu sînt atît de puțin active cum s-a crezut mai înainte și acționează chiar în concentrații mai mici decît cele admise. În secțiile de prelucrare finală a fabricilor de cauciuc sintetic există degajări de căldură care intensifică efectul toxic al substanțelor degajate. Toate aceste constatări trebuie să constituie puncte de plecare pentru îmbunătățirea necontenită a condițiilor de muncă în uzinele existente și premise de bază în proiectarea noilor uzine.

Noutăţi tehnico-ştiinţifice

Procedeul de fabricare a acidului fosforic prin atacul fosforitelor cu acid clorhidric a fost achiziţionat recent pentru a fi aplicat industrial în S.U.A. şi în Brazilia. Acest procedeu pus la punct în Israel este aplicat industrial în Japonia încă din anul 1962 într-o instalaţie care în anul 1964 şi-a dublat capacitatea de producţie.

★

În al doilea semestru al anului 1964 fizicienii sovietici de la Institutul unificat de cercetări nucleare de la Dubna au pus la punct o instalaţie unică — un accelerator ciclic de ioni cu ajutorul căruia au reuşit să sintetizeze 150 atomi din elementul 104. Din lucrările efectuate pînă acum s-a stabilit că durata formării unui atom din elementul 104 este de 5—6 ore iar viaţa acestuia este de numai trei zecimi de secundă.

În colaborare cu chimiştii cehoslovaci, chimiştii sovietici au pus la punct o metodologie specială pentru studierea proprietăţilor chimice ale elementului 104. Cercetările sînt în curs.

★

Geologii sovietici au descoperit în regiunea din nordul Baikalului un nou minereu ce se prezintă sub forma unor cristale negre avînd strălucirea huilei şi care este un aliaj natural de zinc, fier şi titan. Noului minereu i s-a dat numele de Landauit în cinstea academicianului sovietic Lev Landau.

★

În luna octombrie a fost pusă în funcţiune în Grecia prima instalaţie de desalinare a apei de mare cu ajutorul energiei solare. Instalaţia a fost montată pe insula Symi. În cursul nopţii şi în perioada de iarnă, ca sursă de căldură suplimentară celei preluate de la soare în cursul zilelor călduroase se foloseşte căldura preluată de la centrala Diesel electrică a insulei.

★

O nouă instalaţie de desalinare a apei cuplată cu o termocentrală este în curs de construcţie la East Pittsburgh, S.U.A. Capacitatea de desalinare este de 3 800m³/ zi. Desalinarea se face prin evaporarea apei de mare. Costul unui metru cub de apă desalinată revine prin acest procedeu la 0,23 dolari. Costul instalaţiei este evaluat la 2,6 mil. dolari. Instalaţia va fi pusă în funcţiune la sfîrşitul acestui an. O altă uzină pentru desalinarea apei necesară unei uzine de aluminiu, avînd o capacitate de desalinare de 2 800 m³/zi, este în curs de construcţie.

★

Un nou tip de cuptor cu interesante perspective de aplicare industrială realizează temperaturi pînă la 2 300°C. Căldura este produsă prin trecerea curentului electric prin electrozi alcătuiţi dintr-un pat fluidizat constituit din particule conducătoare de curent electric. Drept electrozi se folosesc granule de cocs de petrol calcinate. Pînă acum, acest cuptor este folosit la fabricarea acidului cianhidric prin reacţia dintre amoniac şi propan. În viitor se preconizează utilizarea acestui cuptor la fabricarea halogenurilor metalice din oxizi metalici şi halogeni, la piroliza acidului acetic şi a acetonei pentru obţinerea cetenelor, la cracarea hidrocarburilor, precum şi la preîncălzirea reactanţilor în diferite reacţii chimice.

★

Un nou produs antivirotic a fost realizat recent cu ajutorul unei tulpine de *Streptomyces canarius*, de către laboratoarele Upjohn din S.U.A. Această tulpină de actinomicetă a fost izolată din sol. Produsul rezultat prin fermentaţie denumit U 13714 s-a dovedit a fi toxic pentru animale, dar în culturi de ţesuturi manifestă o acţiune antivirotică puternică faţă de o serie de virusuri, ca cel de Herpes, de gripă şi altele. De asemenea, noul produs are şi o acţiune antimicrobiană. Formula brută a acestei substanţe este $C_{13}H_{21}N_7O_8$.

★

Capacitatea de producţie a caprolactamei este în continuă dezvoltare în anii care urmează, datorită noilor investiţii anunţate. În afara uzinei de la Antwerp, cu o capacitate de producţie de 70 000 t/an caprolactamă, a cărei construcţie a început sub auspiciile firmei Bayer, aceeaşi firmă îşi va mări capacitatea de producţie a caprolactamei şi la Urdingen, astfel încît la nivelul anului 1968 această firmă să dispună de minimum 120 000 t/an. Este posibil ca în această perioadă firma Bayer să treacă toată producţia de caprolactamă de pe fenol pe ciclohexan.

Procedeul Kureha de fabricare a clorurii de vinil din amestecul de acetilenă-etilenă aplicat iniţial în Japonia a intrat în ultimul timp pe arena internaţională. Recent s-au purtat tratative pentru construirea unei uzine de clorură de vinil prin acest procedeu în U.R.S.S., cu o capacitate de 60 000 t/an. De asemenea, în Anglia firma ICI intenţionează să construiască pe acelaşi procedeu o instalaţie de clorură de vinil cu o capacitate de producţie de 150 000 t/an. Între timp, ICI a construit la Runcorn o instalaţie pentru fabricarea acetilenei prin procedeul BASF, cu o capacitate de producţie de 60 000 t/an, în vederea fabricării clorurii de vinil şi a solvenţilor cloruraţi, instalaţie care poate acoperi o producţie de 100 000 t clorură de vinil. Prin construirea noii instalaţii de clorură de vinil prin procedeul Kureha, capacitatea totală de producţie a lui ICI pentru clorura de vinil va fi de circa 400 000 t/an.

★

Noi detalii au fost date recent publicităţii în legătură cu fabricarea caprolactamei prin procedeul Toyo. În anul 1962, la Nagoya în Japonia s-a pus în funcţiune o instalaţie-pilot cu o capacitate iniţială de producţie de 5 t/lună, care a fost mărită la 10 t/lună în cursul aceluiaşi an. Pe baza datelor obţinute, în anul 1963 s-a construit o altă instalaţie cu o capacitate de producţie de 30 t/zi. Ulterior, instalaţia de la Nagoya şi-a mărit capacitatea de producţie la 53 t/zi.

Diferenţa principală dintre procedeul Toyo şi celelalte procedee folosite pînă acum la fabricarea caprolactamei, pornind de la fenol sau ciclohexan, constă din modul de fixare a azotului. În procedeele uzuale, amoniacul este trecut în hidroxilamină, care reacţionează cu ciclohexanona, cu formare de ciclohexanonoximă. În procedeul Toyo, amoniacul este trecut în clorură de nitrozil, care reacţionează, cu ciclohexanul în prezenţa luminii emise de o lampă cu vapori de mercur cu formare de ciclohexanonoximă.

Cercetări pe linia reacţiilor fotochimice în fabricarea caprolactamei au fost iniţiate şi de firmele Dupont (S.U.A.) şi BASF (R. F. Germană), dar prima instalaţie industrială mergînd pe acest principiu a fost pusă în funcţiune în Japonia de firma Toyo.

Fabricarea clorurii de nitrozil constă din următoarele faze: amoniacul este ars în aer cu formare de oxizi de azot care sînt absorbiţi în oleum cu formare de acid nitrozilsulfuric. Acesta este pus în reacţie cu acidul clorhidric, cu formare de clorură de nitrozil.

În reactorul de fotonitrozare clorura de nitrozil reacționează cu ciclohexanol, în prezența unui exces de acid clorhidric. Pentru realizarea iluminării necesare se folosesc lămpi cu vapori de mercur de 20 kWh, modificate astfel ca consumul de energie electrică pentru fotosinteză să atingă 4,4 kWh/kg de oximă produsă. Ciclohexanonoxima formată sub formă de clorhidrat este separată sub forma unui ulei gros la partea superioară a reactorului. Ea este trecută în alt reactor în care este supusă transpoziției Beckman, cu formare de caprolactamă. Ciclohexanul și clorura de nitrozil nereacționate sînt separate și reciclate.

Consumul specific de ciclohexan pe tona de caprolactamă este de 0,95 t. Costul unei instalații de 10 000 t/an caprolactamă prin acest procedeu este evaluat la 5,6 mil. dolari. La un preț de cost al amoniacului de 70 dolari/t și al ciclohexanului de 92 dolari/t, prețul de cost al caprolactamei revine prin procedeul Toyo la 448 dolari/t, din care 223 dolari/t costă materiile prime și energia electrică. În aceste costuri nu au fost luate în considerație cantitățile de sulfat de amoniu care rezultă ca subprodus, și nici investițiile și manopera legate de concentrarea și cristalizarea sulfatului de amoniu.

★

Producția de plastifianți reprezintă în medie 40% din cea de polimeri vinilici, ponderea cea mai mare avînd-o esterii ftalici ai alcoolilor superiori (C_8-C_{10}). Primul alcool superior fabricat în acest scop și care se mai utilizează încă pe scară largă în țările care dispun de capacități instalate pentru fabricarea lui este 2-etilhexanolul. Inițial, 2-etilhexanolul se obținea pornind de la acetaldehidă care printr-o condensare aldolică ducea la butiraldehidă. Aceasta, supusă unei noi condensări aldolice, urmată de o hidrogenare ducea la 2-etilhexanol. Dezvoltarea rapidă în anii de după război a procedeului de oxosinteză în unele țări puternic industrializate a permis obținerea butiraldehidei printr-un procedeu mai economic, pornind de la propilenă și gaz de sinteză. În această situație, fabricarea butiraldehidei din acetaldehidă obținută din acetilenă sau din etilenă prin alcool etilic nu mai era rentabilă, oxosinteza extinzîndu-se rapid. Paralel cu creșterea capacităților de producție, procedeul de oxosinteză s-a îmbunătățit în sensul reducerii procentului de izobutiraldehidă care inițial se forma în proporții egale cu butiraldehida și care prin perfecționări succesive a reușit să fie redus pînă la 10—15% din cantitatea de butiraldehidă formată. Chiar și în aceste proporții reduse, datorită creșterii rapide a capacităților de producție, izobutiraldehida nu a găsit ca atare utilizări pentru întreaga producție rezultată. Principalul consumator direct al acestui produs, acidul pantotenic, îl absoarbe în cantități comparative mult mai mici decît acesta rezultă, așa încît o mare parte din izobutiraldehidă a trebuit să fie hidrogenată la alcool izobutilic. Nici acest din urmă produs nu a găsit utilizări noi, el plasîndu-se la un preț mai redus ca înlocuitor al butanolului.

Această situație a determinat încercarea de a obține alcooli superiori prin oxosinteză prin procedee și mai economice. În acest sens, s-a trecut în ultimii ani la fabricarea izooctanolului care este un amestec de alcool octilic normal și izooctilic, prin oxosinteză pornind de la *n*-heptenă. Aceasta se obține fie direct prin separare din fracțiunile de cracare, fie prin condensarea propilenei cu butilena. Izooctanolul se esterifică cu anhidrida ftalică în condiții similare cu 2-etilhexanolul, obținîndu-se plastifianți cu proprietăți idendice din punctul de vedere al utilizărilor. Apariția izooctanolului a permis reducerea prețului plastifianților pe plan mondial în ultimii trei ani cu circa 50% și a determinat în unele cazuri micșorarea extinderii dezvoltării procedeului de obținere a acetaldehidei din acetilenă sau din etilenă prin alcool etilic.

Paralel, însă, cu obținerea izooctanolului a apărut un procedeu economic de obținere a acetaldehidei din etilenă prin oxidarea acesteia într-o singură fază în prezența clorurii de paladiu și a clorurii cuprice drept catalizator, care permite obținerea acetaldehidei la un preț de cost echivalent cu cel al etilenei din care provine și care este pe plan internațional circa jumătate din prețul acetilenei. În această situație fabricarea 2-etilhexanolului prin cele două serii de condensări aldolice se mai poate menține alături de izooctanolul obținut prin oxosinteză. Excedentul de capacitate de oxosinteză ce există în unele țări și apariția unor noi procedee de obținere a alcoolilor sau chiar a esterilor limitează perspectivele de dezvoltare în continuare a oxosintezei.

Astfel, acetaldehida, care se obținea în condiții îndeajuns de avantajoase din etilenă, se obține acum pornind de la o bază de materii prime și mai ieftină, și anume din parafine. Anul trecut a fost pusă în funcțiune în S.U.A. o uzină pentru fabricarea acetaldehidei din butan, cu o capacitate de producție de 90 000 t/an, care este posibil să reactualizeze 2-etilhexanolul prin condensări aldolice pornind de la acetaldehidă.

Pe de altă parte, acum trei ani, procedeul Alfol de obținere a alcoolilor superiori, pornind de la etilenă cu ajutorul catalizatorilor de tip Ziegler, a fost aplicat industrial în două uzine, una în S.U.A. și alta în R. F. Germană, fiecare avînd o capacitate de producție de 50 000 t/an alcooli avînd pînă la 22 atomi de carbon. În acest procedeu etilena este polimerizată în prezența trietilaluminiului cu formarea alchilaluminiului corespunzător. Aceștia sînt oxidați cu aer uscat răcit la —70°C la alcoxizii corespunzători. Alcoxizii sînt hidrolizați cu acid sulfuric cu formare de alcooli și o soluție de sulfat de aluminiu care se separă ca subprodus. Alcoolii obținuți se spală cu o soluție alcalină pentru eliminarea excesului de acid sulfuric și apoi se deshidratează prin distilare. O rectificare permite separarea acestora în indivizi chimici sau în amestecul a doi alcooli apropiați. Prin acest procedeu se poate obține toată gama de alcooli pînă la 22 de atomi de carbon în moleculă.

În sfîrșit, un procedeu ce pare a fi și mai interesant din punct de vedere științific și economic constă din obținerea directă a esterilor din acizii corespunzători și α-olefine, fără a se mai trece prin faza de alcooli, ceea ce reprezintă practic renunțarea la oxosinteză.

Esteri inferiori de tipul acetatului de etil se obțin prin acest procedeu din etilenă și acid acetic în prezența acidului sulfuric de 80% drept catalizator, la presiuni de ordinul a 70 at și la temperaturi de sub 100°C, cu un randament de aproximativ 80%.

În cazul plastifianților pe bază de anhidridă ftalică aceștia se obțin din α-olefinele corespunzătoare (C_8-C_{10}) cu acid *o*-ftalic sau cu monoesterul acestuia în prezența acidului percloracetic drept catalizator. Plastifianții obținuți au proprietăți identice cu cele ale celor obținuți din izooctanol prin oxosinteză, cu diferența că se renunță practic la oxosinteză atît ca efort de investiții cît și ca cheltuieli de fabricație, mai ales pentru gazul de sinteză și pentru operația de hidrogenare. Toate aceste procedee, și în mod deosebit ultimul, pun în perspectivă într-o situație grea instalațiile de oxosinteză și au determinat cercetări extinse pentru obținerea de produse noi prin oxosinteză. În acest sens s-a trecut la obținerea unor acizi carboxilici terțiari ai căror esteri sînt mai stabili decît ai acizilor grași naturali. Procedeul pus la punct inițial într-o instalație-pilot, cu o capacitate de producție de 250 kg acizi terțiari pe zi, a fost recent trecut pe scară industrială, produsele fiind lansate în Olanda pe piață sub numele de Versatil.

Procedeul menționat de obținere directă a acizilor grași constă din introducerea olefinelor, a oxidului de carbon și a apei în mod continuu într-o autoclavă cu agitator, în care se găsește catalizatorul care constă dintr-un amestec de acid fosforic și trifluorură de bor. Din masa de reacție rezultată catalizatorul antrenat este separat și reciclat. Apoi acizii grași rezultați sînt supuși unei distilări pentru separarea acestora de hidrocarburi saturate și de alți produși secundari de reacție, obținîndu-se un produs ce conține 90% acizi grași și 10% hidrocarburi.

Pentru o purificare în continuare, acizii grași sînt saponificați cu o soluție alcalină, și apoi săpunurile obținute sînt hidrolizate cu acid sulfuric.

Oxosinteza decurge la presiuni între 50 și 100 at și temperaturi cuprinse între 20 și 80°C, obținîndu-se acizi grași cu randamente variind între 50 și 100%, în funcție de olefinele folosite ca materii prime. În afara olefinelor pure, pot fi folosiți ca materii prime polimeri ai propilenei și butilenei, precum și olefine obținute prin cracarea fracțiunilor ușoare petroliere. Structura acizilor carboxilici rezultați a fost determinată prin spectrometria de masă, precum și prin cromatografia gaz-lichid a alcoolilor obținuți prin reducerea controlată a acizilor. Prin aceste metode s-a constatat că acizii obținuți direct prin oxosinteză sînt aproape în întregime acizi carboxilici terțiari, dar dacă se pleacă de la anumite olefine se pot obține acizi ciclici. Dacă se pleacă de la un produs alifatic pur, cum ar fi de exemplu tetramerul propilenei, se obține aproape în întregime un acid terțiar.

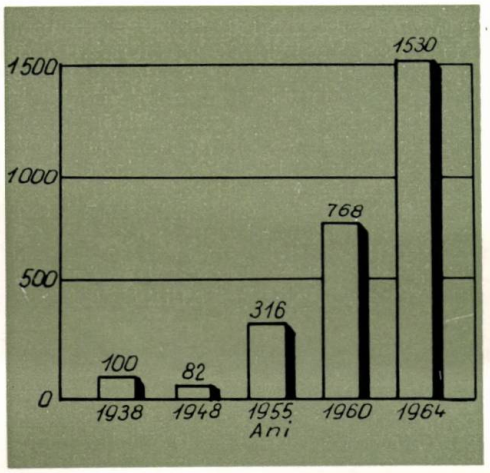


Fig. 5. Dinamica producţiei de acid clorhidric 32% în R.P.R., în perioada 1938—1964 (1938=100).

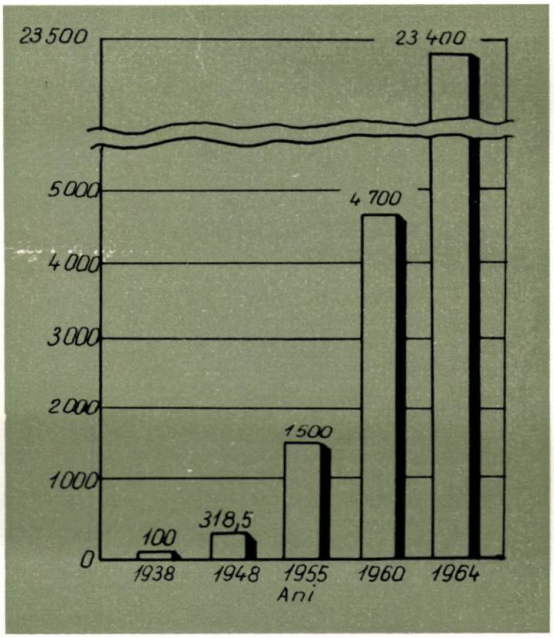


Fig. 6. — Dinamica producţiei de amoniac în R.P.R., în perioada 1938—1964 (1938 = 100).

documentare

Procese şi aparate

Echilibrul lichid-vapori în sistemele acroleină—metiletilcetonă, alcool izopropilic — alcool alilic — apă şi alcool alilic — alcool butilic secundar

Unul dintre procesele industriale de obţinere a glicerinei sintetice din propenă prevede oxidarea acesteia în acroleină şi reducerea aldehidei nesaturate în alcool alilic, care poate fi transformat în glicerină prin mai multe căi. Oricare ar fi agentul de reducere a acroleinei în alcool alilic — alcoolul izopropilic sau alcoolul butilic secundar —, o problemă majoră din punct de vedere economic o constituie separarea unor amestecuri binare sau ternare care apar la diferite etape ale procesului.

Pentru o parte dintre aceste amestecuri în literatura de specialitate există date cu privire la echilibrul vapori-lichid. Pentru sistemele studiate, însă, în această lucrare; acroleină— metiletilcetonă, alcool izopropilic — alcool alilic — apă şi alcool alilic — alcool butilic secundar, ele lipsesc.

Datele redate în această lucrare sub formă de tabele se referă la presiunea de 760 mm col. Hg pentru primele două sisteme şi la 100 mm col. Hg pentru ultimul.

În lucrare se descrie şi metoda de purificare a componentelor, gradul lor de puritate, precum şi aparatura şi metodele folosite la determinarea echilibrului vapori-lichid.

Vostrikova, V. N., Aerov, M. E., Gurovici, R. E. şi *Solomatina, R. M.* J. Prikl. Him., **37**, nr. 10, oct. 1964, p. 2 210—2 216.

Dinamica interfacială în transmiterea materialelor şi a căldurii

Se arată rolul proceselor interfaciale la transmiterea materialelor şi a căldurii prin suprafeţe interfaciale. Deosebită atenţie se acordă instabilităţii hidrodinamice (instabilitatea Marangoni) a suprafeţei interfaciale cauzate de un mecanism de tensiune interfacială şi numită convecţie interfacială liberă. Se descriu diferitele fenomene ale convecţiei interfaciale libere, folosind un model pentru explicarea condiţiilor apariţiei convecţiei interfaciale libere, aşa cum rezultă din teoria instabilităţii hidrodinamice. Influenţarea vitezei de transmitere a materialelor de către instabilitatea hidrodinamică a suprafeţei interfaciale este arătată prin măsurători de transmitere a materialelor. S-a constatat că instabilitatea hidrodinamică a suprafeţei interfaciale cauzează o accelerare a transmiterii materialelor, pe cînd o stabilitate hidrodinamică cauzează o încetinire. Se discută acţiunea mişcărilor proprii a suprafeţei interfaciale, cauzate de convecţia interfacială liberă, asupra coalescenţei şi vitezei de ridicare a picăturilor. În final sînt prezentate rezultatele obţinute la cercetarea convecţiei interfaciale libere la transmiterea căldurii.

Linde, H. şi *Sehrt, B.* Chem. Tech. (Berlin), **16**, nr. 10, oct. 1964, p. 583—590.

Purificarea gazelor ce conţin bioxid de carbon în instalaţii cu două etaje şi regenerarea vaporilor, Debitul pompelor şi consumul de căldură

Se expune o metodă de calcul al instalaţiilor de decarbonatare în două etaje, atunci cînd este cunoscută în prealabil căldura totală disponibilă pentru regenerare

sau în cazul cînd se cunosc limitele între care trebuie să varieze gradul de decarbonatare al soluției în raport cu purificarea cerută sau cu alte date ale proiectului, cu condiția ca consumul minim de căldură să fie asigurat.

Între concluziile prezentate se arată că, lucrînd cu datele procedeului și în condițiile operative care trebuie să satisfacă instalația, s-a reușit să se atingă o epurare de 200—500 p.p.m. CO_2, cu un consum de căldură de ordinul a 600 kcal/Nm^3 CO_2 adsorbit.

Bressan, M. Chim. Ind. (Milano), **46**, nr. 9, sept. 1964, p. 1 032—1 036.

Compresibilitatea metanului pînă la 3 000 kg/cm²

Calculul precis al vitezelor de reacție, al gradului lor de avansare și al constantelor de echilibru necesită cunoașterea unor date termodinamice exacte. În cazul reacțiilor în fază gazoasă, aceste date lipsesc aproape total pentru presiuni peste 1 000 kg/cm². Bazat pe principiile utilizate de A m a g a t, s-au pus la punct o tehnică pentru măsurarea compresibilității gazelor, precum și un calcul pentru ecuația lor de stare.

Metodele descrise au permis determinarea compresibilității metanului pînă la presiuni de 3 000 kg/cm² și circa 150°C.

Deffet, L., Lialine, L. și Fickș, F. Ind. Chim. Belge, **29**, nr. 9, sept. 1964, p. 879—888.

Studii asupra desorbției dizolvanților organici în strat fluidizat

Se prezintă cercetările efectuate asupra cineticii desorbției dizolvanților organici în strat fluidizat. Desorbția a fost efectuată continuu și discontinuu, cu ajutorul vaporilor de apă. Drept substanță tip s-a folosit benzen, iar adsorbantul a fost un cărbune activ. Încercările au fost efectuate cu un aparat de fluidizare de laborator. Urmărindu-se o serie de parametri esențiali, se ajunge la concluzia că în cazul cînd desorbția are loc în strat fluidizat capacitatea, în benzen, a aparatului folosit este mult mai mare decît în cazul desorbției în strat fix. Starea de mișcare a stratului fluidizat, precum și o repartiție uniformă a concentrației și a căldurii permit o desorbție continuă.

Pallai, E. și Nemeth, J. Genie Chimique, **92**, nr. 3, sept. 1964, p. 64—68.

Analiza pe cale grafică a proceselor de filtrare

Se prezintă o metodă nouă pentru studierea problemelor de filtrare. Bazată pe un model aritmetic elementar, această metodă permite o rezolvare pe cale grafică sau aritmetică a unor probleme de filtrare, dacă o parte sau întregul proces de filtrare are loc la o presiune sensibil constantă. Se pot detecta și ține seamă de devierile de la operația ideală.

Hassett, N. J. Brit. Chem. Eng., **9**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 753—757.

Analiza mărimii unor particule foarte mici de pulberi cu ajutorul unui fotosedimentometru centrifugal

Se descriu un prototip de fotosedimentometru centrifugal și unele observații experimentale efectuate la folosirea acestui aparat. S-a constatat că rezultate reproductibile se obțin la pulberi de 0,3—30 μ, densitatea materialelor respective fiind cuprinsă între 1,2 și 19,3 g/cm^3. Metoda de analiză a mărimii particulelor de pulberi cu fotosedimentometrul centrifugal fiind sensibilă, simplă și rapidă este adecvată pentru scopuri de control.

Groves, M. J., Kaye, B. H. și Scarlett, B. Brit. Chem. Eng., **9**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 742—744.

Principiile teoretice și practice ale sistemelor de transport pneumatic

După un scurt istoric al dezvoltării transportului pneumatic și al rolului său actual în cadrul uzinelor chimice moderne, se compară diferitele sisteme de transport pneumatic, în cazul unor pulberi compacte (în fază compactă, cu rulaj aerian), indicîndu-se domeniile lor de utilizare.

În continuare se discută pe larg transportul pneumatic în fază diluată, care prezintă o serie de avantaje importante sub aspectul amplasamentului, al investițiilor, întreținerii și protecției muncii.

Pentru acest sistem se examinează problemele de aparatură, principalele fenomene care apar la transportul vertical sau orizontal, precum și etapele de calcul al instalației.

Leenaerts, R., Chemiker — Zg., **88**, nr. 18, sept. 1964, p. 709—715.

Procedee industriale moderne de topire în vid și importanța lor pentru metalurgia neferoasă

Se trec în revistă procedeele industriale moderne pentru topirea în vid a metalelor neferoase și rare. După o serie de considerații termodinamice și cinetice asupra procesului de topire în vid, se discută pe larg topirea în cuptoarele de inducție, cu referire la prelucrarea uraniului, beriliului, plutoniului, cuprului, nichelului, metalelor nobile și aliajelor lor, metalelor din grupa pămînturilor rare. Prin topirea în cuptoarele cu arc se rafinează titanul, zirconiul, molibdenul, vanadiul, toriul, wolframul, niobiul și tantalul.

Recent s-a pus la punct topirea în vid a niobiului, tantalului, hafniului și a altor metale neferoase cu destinații speciale prin procedeul cu jet electronic plan sau circular.

Erben, E. și Sperner, F. Erzmetall, **17**, nr. 10, oct. 1964, p. 526—534.

O metodă aproximativă pentru calcularea încălzirii

Se face o comparație între ecuațiile de aproximație aplicate în practică după indicațiile din literatura de specialitate și soluțiile exacte ale ecuației diferențiale ale lui F o u r i e r pentru conductibilitatea termică. Inexactitatea ecuațiilor de aproximație, stabilită cantitativ, este ameliorată prin introducerea unui factor de corecție, m, care depinde numai de numărul lui Nusselt (Nu). Pornind direct de la numărul lui Nusselt, se propun formule de aproximație atît pentru factorul de corecție uzual, z, cît și pentru cel de-al doilea factor de corecție, m. În final se arată aplicabilitatea metodei la calcularea aparatelor ideale și reale (care lucrează cu pierderi de căldură pe perete).

Sasvári, G. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **40**, nr. 3, 1964, p. 343—355.

Rectificarea metodelor prin metoda echilibrului complet

Se dau formulele de calcul matematic și se expun principiile de calcul pentru procedeul de rectificare a metalelor bazat pe metoda echilibrului complet. Acest procedeu nou poate fi aplicat pentru cazul rectificării sistemului Zn-Cd. S-a calculat numărul de talere al coloanei de rectificare și s-a dimensionat o coloană, ținîndu-se cont de toți factorii variabili care intervin pe diferite talere. Procedeul permite obținerea unui cadmiu metalic cu o puritate de 99,99%, fără a mai fi necesară o rafinare suplimentară. Este în curs de construcție o instalație-pilot.

Fik, H. Rudy Metale, Niezelazne, **9**, nr. 8, aug. 1964, p. 402—412.

Sorbția parafinelor normale cu catenă lungă în site moleculare

Burgess, C. G. V., Duffett, R. H. E., Minkoff, G. J. și Taylor, R. G. J. appl. Chem., **14**, nr. 8, aug. 1964, p. 350—360.

Contribuție la determinarea utilizării posibile a capacității instalațiilor chimice

Ullmann, T. Chem Tech. (Berlin), **16**, nr. 10, oct. 1964, p. 612—616.

Chimie fizică

Cercetarea soluțiilor apoase ale amoniacaților cuprului prin metoda rezonanței paramagnetice electronice

Cu ajutorul metodei r.e.p. și prin potențiometrie au fost cercetate soluțiile apoase de $Cu(NO_3)_2$ 0,05 *M* conținînd 7,8 *n* NH_4NO_3. S-au determinat parametrii spectrelor r.e.p. (factor g și mărimea scindării hiperfine). Modificarea factorului g pe măsura completării sferei de coordinație a ionului Cu^{2+} cu molecule NH_3 este legată de modificarea scindării nivelurilor orbitalilor lui și de delocalizarea electronului neîmperecheat pe liganzi. În prezența NH_4NO_3 7,8 *n*, ca urmare a îngustării liniilor, este posibilă rezolvarea parțială a structurii hiperfine în spectrul r.e.p. al ionului de cupru hidratat.

Zamaraev, K. I. și Tihomirova, N. N. J. Strukt. Him., **5**, nr. 5, oct. 1964, p. 691—696.

Studiul tensiunii superficiale a topiturilor de etilceluloză plastifiată

Dezvoltarea industriei fibrelor sintetice și a peliculelor protectoare de lacuri și vopsele a determinat lărgirea cercetărilor privind tensiunea superficială a topiturilor și soluțiilor concentrate de polimeri.

În lucrare s-a urmărit variația tensiunii superficiale a topiturilor de etilceluloză plastifiată în funcție de temperatura, natura și concentrația plastifiantului. S-a constatat că la majoritatea topiturilor tensiunea superficială variază liniar cu temperatura. Datele experimentale au permis să se selecționeze plastifianții cei mai adecvați pentru etilceluloză, și anume adipatul de dihexil și ftalatul de dibutil. S-a constatat de asemenea că temperatura de 170°C este optimă pentru obținerea acoperirilor din topitura de etilceluloză plastifiată.

Rojkov, I. P. și *Ohrimenko, I. S.* Kolloidn. J., **26**, nr. 5, sept. – oct. 1964, p. 608–612.

Compararea izomerizărilor *cis-trans* ale polibutadienei sensibilizate de lumină sau de radiații

Golub, M. A. J. Phys. Chem., **68**, nr. 8, aug. 1964, p. 2 360–2 361.

Echilibrul de fază lichid-vapori în sistemul acetat de vinil-acetonă la presiune atmosferică

Serafimov, L. A., Tihonova, N. K. și *Lvov, S. V.* J. Fiz. Him., **38**, nr. 8, aug. 1964, p. 2 065–2 066.

Reometria cerurilor și parafinelor. II. O contribuție la comportarea de viscozitate și de fluiditate a substanțelor de natură ceroasă

Spengler, G. și *Wilderotter, M.* Fette, Seifen, Anstrichmittel, **66**, nr. 10, oct. 1964, p. 778–786.

Comportarea soluțiilor clorhidrice de alumină

Sadek, H., Tadros, Th. F. și *Sabet, V. M.* Kolloid. Z., **199**, nr. 1, sept. 1964, p. 56–62.

Cataliză

Relativ la selectivitatea catalizatorilor metalici și la stereoselectivitatea catalizatorilor pe bază de platină și paladiu în reacția butadienei cu deuteriu

În vederea lămuririi unor aspecte legate de selectivitatea și stereoselectivitatea catalitică a metalelor din grupa a VIII-a în procesele de hidratare a alchinelor, mono- și dialchenelor, s-a efectuat un studiu comparativ al reacției dintre butadiena-1,3 și deuteriu, în prezența catalizatorilor de platină și a celor de paladiu. S-a stabilit că în această reacție catalizatorul de paladiu are o acțiune total selectivă, în timp ce catalizatorul de platină prezintă o selectivitate mai redusă. Diferența în selectivitatea acestor catalizatori poate fi explicată prin raportul diferit dintre izomerii *trans-* și *cis*-butena-2 formați în urma reacțiilor și prin diferențele în valorile cifrei de deuteriu a izomerilor butenei. Sînt descrise metodele de cercetare a cineticii reacțiilor, controlul procesului, bazat pe analiza cromatografică și pe separarea produselor, și, de asemenea, pe metoda spectrometriei de masă și a spectrometriei pe bază de rezonanță magnetică nucleară.

Leszczynski, Z. și *Wells, P. B.* Przemysl Chem., **43/9**, nr. 9, sept. 1964, p. 508–515.

Corelația dintre activitatea catalitică a nichelului Raney și structura sa

Prin analiza Fourier a liniilor de difracție a razelor X obținute de la un nichel Raney comercial (Fluka AG) s-au calculat mărimea domeniilor cu difracție coerentă (dimensiunile mozaicale ale cristalitelor D_{ef}) și mărimea cristalitelor care se datoresc doar prezenței defectelor D_F. Cu aceste mărimi a fost corelată activitatea, exprimată ca viteza inițială de hidrogenare a acidului butiric la presiune constantă, a unor probe de catalizator supuse timp de o oră la temperaturi pînă la 700°C. Mărimea D_{ef}, inițial 32 Å, corespunzînd la circa 10 planuri (111), crește încet cu temperatura, pentru a atinge 335 Å la 700°C: mărimea D_F crește mult mai rapid, de la 94 la 2 500 Å, dar raportul D_F/D_{ef} egal inițial cu aproximativ 3 urcă doar la 6 la 700°C, indicînd că finețea particulelor nu se datorește defectelor. Energia înmagazinată este foarte înaltă, 3,09 cal/g pentru probe proaspete. Activitatea catalitică este funcție liniară de inversa domeniilor de difracție coerentă D_{ef} de tip $\gamma = c\, D_{ef}^{-1}$ (c = const.) și de inversa mărimii D_F. Rezultatele, indicînd dependența vitezei de dimensiunile cristalitelor și deci de suprafață, sînt compatibile cu un model de mici granule aglomerate între care are loc reacția chimică.

Hofer, E. M. și *Hinterman, H. E.* Trans. Faraday Soc., **60**, nr. 500, aug. 1964, p. 1 457–1 465.

Proprietățile catalitice ale Ni-Raney în dependență de condițiile de preparare

Czuros, Z., Petro, J., Kalman, V., Erdey, L. și *Paulik, F.* Mag. Kem. Folyoirat, **70**, nr. 8, aug. 1964, p. 337–348.

Sisteme catalitice pentru polimerizarea etilenei

Rajuvaev, G. A., Minsker, K. S. și *Fedoseeva, G. E.* Neftehimiia, **4**, nr. 4, aug. 1964, p. 572–575.

Cinetică

În legătură cu cinetica de reacție la temperatură variabilă

La evaluarea cinetică a reacțiilor care decurg la temperatură variabilă se utilizează frecvent integrala ecuației lui Arrhenius în funcție de timp. În articol se discută importanța acestei ecuații în problemele cineticii de reacție, în speță pentru deducerea unei măsuri a timpului de reacție, independentă de temperatură.

Se analizează diferite procedee de integrare: descompunerea în segmente izoterme scurte, formarea valorilor medii sau integrarea planimetrică. Pentru fiecare procedeu se indică metodele grafice și nomografice corespunzătoare și se exemplifică cu reacții izoterme, realizate experimental. Se discută, de asemenea, datele cinetice ale reacției de clorurare a benzenului după Raschig.

Franck, A. Chemiker – Zg., **88**, nr. 18, sept. 1964, p. 691–702.

Cinetica reacției de formare a hexametilentetraaminei

Pentru măsurarea vitezei de formare a hexametilentetraaminei din soluții apoase de amoniac și formaldehidă, s-au făcut măsurători cinetice într-un reactor cu agitare cu curgere continuă. S-a lucrat la 5,7–53,5°C, cu timpi de staționare 1,93–21,46 min, la concentrații de la 0,2–0,3 mol/l la 4–7 mol/l. Analiza datelor experimentale făcută cu calculator digital IBM 709 dă expresia ecuației lui Arrhenius $k_H = 1{,}13.10^9$ exp. $(-14\,200/RT)$ și pentru viteza de reacție $v_H = k_H C_{A_1}^{0,83} C_{F_1}^{1,69}$ unde A_1, F_1 reprezintă concentrația la ieșirea din reactor a amoniacului și formaldehidei. Cum reacția este complexă, datele sînt arbitrar reprezentate prin ecuația $v_H = k_H C_A C_F^2$. Viteza este independentă de concentrația inițială a reactanților prezenți în raport aproximativ stoechiometric. Căldura medie de reacție este −49,5 kcal/mol hexamină.

Wood, R. K. și *Stevens, W. F.* J. Appl. Chem., **14**, nr. 8 aug. 1964, p. 325–330.

Cinetica oxidării catalitice a bioxidului de sulf pe pentoxid de vanadiu

Oxidarea bioxidului de sulf cu amestecuri oxigen-azot pe pentoxid de vanadiu (presat la 8–10 t/cm² în tablete de înălțime 1,5 mm și diametru 7 mm) a fost studiată pe intervalul 500–570°C. Cinetica se desfășoară după ecuația:

$$W = k_1 \left(C_{SO_2}^{0,8} \cdot C_{O_2}^{0,5} - \frac{1}{K_c} C_{SO_3} \cdot C_{SO_2}^{-0,2} \right),$$

în care k_1 este constanta vitezei de oxidare a SO_2 (la 543°C, 0,050; la 563°C, 0,072), iar K_c – constanta de echilibru a disocierii SO_3 ($1/K_c = 0{,}007$). Între 542 și 563°C, căldura de activare este de 23,6 kcal/mol. Determinantă de viteză este reacția moleculelor chemosorbite de SO_2 și O_2. Sub 520°C au loc reducerea parțială și sulfatarea catalizatorului, ducînd la ridicarea căldurii de activare la 38,6 kcal/mol.

Stadnik, V. P., Korneiciuk, G. P. și *Roiter, V. A.* Ukr. Him. J., **30**, nr. 9, sept. 1964, p. 919–925.

Cinetica şi mecanismul polimerizării compuşilor aromatici heterociclici

Pentru procesul de polimerizare a unor compuşi aromatici heterociclici (piridina şi chinolina), se propune o schemă cinetică pentru polimerizarea autocatalitică în care se ţine seama de reversibilitatea reacţiei de creştere a lanţului. Totodată se formulează mecanismul acestui proces în lumina rolului agentului de complexare ($ZnCl_2$) folosit în proporţie stoechiometrică faţă de monomer. Acesta, legînd perechea de electroni nepartiipanţi ai atomului de azot din ciclu, uşurează polarizarea legăturii carbon-azot şi, o dată cu aceasta, scindarea heterolitică a ciclului prin intermediul unui proton, cu formarea unui carbocation cu duble legături conjugate. Formarea şi creşterea lanţului polimer au loc ulterior prin adiţia moleculei de monomer la cationul activat.

Kabanov, V. A., Karghin, V. A., Kovaleva, V. P. şi *Topciev, D. A.* Visokomolekul. Soedin., **6**, nr. 10, oct. 1964, p. 1 852–1 860.

Cinetica reacţiei omogene dintre alcoolul polivinilic şi aldehida formică în soluţii apoase

Reacţia dintre alcoolul polivinilic şi a copolimerilor acestuia cu aldehida formică este utilizată pe scară largă pentru a conferi anumite proprietăţi speciale peliculelor şi fibrelor din aceste materiale. În modul acesta se obţin substanţe insolubile în apă, răşini cu diferite grade de porozitate etc. Nu mai puţin interes prezintă obţinerea polivinilacetalilor pe această cale. Reacţia este catalizată de substanţe care cedează protoni, cu apariţia intermediară a unei carbocation, ca rezultat al adiţiei protonului la grupa carbonilică.

Din studiul cineticii reacţiei dintre aldehida formică şi alcoolul polivinilic s-a stabilit că în soluţii apoase reacţia este de ordinul I în raport cu concentraţia aldehidei şi grupelor hidroxil ale alcoolului; pe baza faptului că viteza reacţiei dintre aldehida formică şi alcoolul polivinilic sau 1,3-butilenglicolul este mai mare decît viteza reacţiei dintre această aldehidă şi alcoolii monohidroxilici (etapa determinată de viteză în cazul acesta fiind formarea acetalului din semiacetalul respectiv), s-a ajuns la concluzia că aldehida protonată reacţionează cu substanţele care conţin grupe hidroxilice, în poziţia 1, 3, într-o singură fază, cu formare de acetali ciclici.

Kormanovskaia, G. N. şi *Vladaveţ, I. N.* Izv. A. N. SSSR, nr. 10, oct. 1964, p. 1 748–1 755.

Cinetica polimerizării trioxanului topit

Kučera, M. şi *Spousta, M.* J. Polymer Sci. P. A, 2, nr. 8, aug. 1964, p. 3 431–3 443.

Cinetica formării unor polimeri nesaturaţi în prezenţa unor răşini schimbătoare de ioni

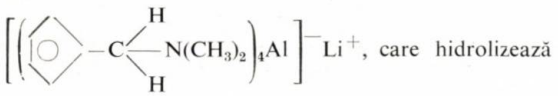
Maros, L. K. şi *Vancso-Szmercsanyi, I.* Makromol. Chem., **75**, oct. 1964, p. 224–231.

Chimie organică

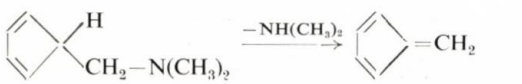
O sinteză simplă a fulvenei şi a 6-alchilderivaţilor ei

Se ştie că prin condensarea în mediu bazic a ciclopentadienei cu aldehida formică sau omologii acesteia se obţine fulvena, respectiv 6-alchilderivaţii acesteia cu randemente sub 5%.

În lucrare se descrie o nouă metodă de obţinere a acestor derivaţi din 6-dimetilaminofulvenă, substanţă uşor accesibilă, şi hidrura de litiu-aluminiu. Prin reacţia în mediu de eter etilic a acestora se obţine compusul organometalic cu următoarea structură:



, care hidrolizează la 0°C, transformîndu-se în baza Mannich respectivă. La temperaturi de peste 100 °C baza Mannich se scindează în dimetilamină şi fulvenă:



Din 6-dimetilaminofulvenă şi combinaţiile organice ale litiului se formează pe baza aceluiaşi principiu alchilderivaţii fulvenei.

Sturm, E. şi *Hafner, K.* Angew. Chem., **76**, nr. 20, oct. 1964, p. 862–863.

Decarboxilarea solvolitică a β-halogenacizilor α, β nesaturaţi

Sărurile de potasiu ale *cis-* şi *trans*-β-halogenacizilor α,β nesaturaţi se decarboxilează la încălzire în soluţii apoase. Sărurile cu configuraţie *cis* dau pe această cale derivaţi acetilenici, pe cînd cele cu configuraţie *trans* dau, pe lîngă aceşti derivaţi, şi metilcetone.

Studiul cinetic a arătat că sărurile din seria *cis* reacţionează mai repede, reactivitatea lor mărită fiind o urmare a entropiei de activare mult mai pozitivă decît în cazul sărurilor din seria *trans*.

Pe baza studiului efectuat s-a ajuns la concluzia că decarboxilarea acizilor amintiţi poate avea loc după două mecanisme.

Primul dintre acestea prevede un proces într-o singură treaptă, în care are loc scindarea simultană a bioxidului de carbon şi a ionului de halogenură, obţinîndu-se pe această cale numai un derivat acetilenic.

După cel de-al doilea mecanism, procesul are loc în mai multe trepte, şi anume: apariţia unui ion de carboniu digonal, care se decarboxilează într-un derivat acetilenic, care la rîndul său adiţionează apă şi se transformă într-o cetonă.

Grob, C., Csapilla, I. şi *Cseh, G.* Helv. Chim. Acta, **47**, nr. 6, sept. 1964, p. 1 590–1 602.

Izomerizări Friedel-Crafts. IX. Izomerizarea diizopropilbenzenilor catalizată de clorură de aluminiu

Izomerizarea *o-*, *m-* şi *p*-diizopropilbenzenilor la 25°C cu 0,2 mol/mol clorură de aluminiu promotată cu 1 ml apă duce la amestecuri de echilibru cu 68% *m-* şi 32% *p*-izomer, fără *o*-izomer. Se formează totdeauna şi produse de disproporţionare (transalchilare), dintre care principalii sînt cumen şi 1, 3, 5-triizopropilbenzen, atingînd peste 40% mol din hidrocarburile aromatice prezente (raport molar cumen: triizopropilbenzen aproximativ 1:1). Izomerizarea *o*-diizopropilbenzenului fiind prea rapidă pentru a putea fi urmărită convenient, s-a lucrat la 0°C, în prezenţa unui volum egal de benzen. Amestecul de echilibru nu conţine izomer orto; prin transalchilare se formează numai cumen, cu urme de triizopropilbenzen. În reacţie apare întîi izomerul meta şi ulterior cel para.

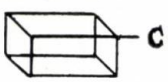
Olah, G. A., Meyer, M. W. şi *Overchuk, N. A.* J. Org. Chem., **29**, nr. 8, aug. 1964, p. 2 315–2 316.

Cubanul

Pornind de la dimerul bromciclopentadienei, autorii au reuşit să sintetizeze pentru prima dată hidrocarbura cu formula brută C_8H_8, la care atomii de carbon se înscriu în vîrfurile unui cub.

Prima fază constă din transformarea cetonei amintite cu etilenglicol în cetalul respectiv. Prin regenerarea selectivă a grupei carbonilice cu acid clorhidric concentrat se obţine 1-ceto-8-etilencetalul, cu un randament de 85%. Acesta, supus iradierii cu raze ultraviolete, dă primul produs, cu o configuraţie sistem cuşcă.

Printr-o serie de transformări ulterioare se obţine acidul cuban-carboxilic:



care cu peroxidul de *terţ*-butil dă esterul respectiv.

La cubanul propriu-zis se ajunge prin descompunerea termică, la 150°C, a acestui ester, în mediu de diizopropilbenzen, din care hidrocarbura este antrenată cu un curent de azot şi captată într-o trapă răcită cu gheaţă (p. t. = 130–131°C).

Eaton, E. P. şi *Cole, T. W.* J. Am. Chem. Soc., **86**, nr. 15, aug. 1964, p. 3 157–3 158.

O nouă metodă de preparare a sebacatului de metil

Se prezintă rezultatele obţinute la prepararea sebacatului de metil prin esterificarea acidului sebacic cu metanol, catalizată de un cationit (Amberlit IR 120), la temperatură normală. Procedeul duce la randamente analoge celor realizate prin alte metode. Dacă, însă,

se combină cu reacţia Durham, care permite convertirea, în a doua etapă, a celei mai mari părţi din esterul dietilic rezultat, în monoester, procedeul realizează randamente de peste 70%. El mai prezintă avantajele că se porneşte direct de la acidul sebacic şi se lucrează la temperatura camerei.

În cazul unor viteze mici de scurgere a soluţiei metanolice a acidului prin coloane de cationit şi pentru cantităţi mici de acid sebacic şi de cationit, randamentul în sebacat de metil depinde practic numai de viteza de curgere a soluţiei metanolice.

Procedeul a fost transpus pe scară preparativă de laborator (100 mg acid sebacic). În acest scop s-au pus la punct o coloană pentru tratarea acidului sebacic, precum şi condiţiile de lucru.

Perron, R. şi *Perichon, J.* Fette. Seifen. Anstrichmittel, **66**, nr. 10, oct. 1964, p. 750–757.

Obţinerea tetra-*p*-vinilfenilsilanului

Tetra-*p*-brommetilfenilsilanul (obţinut prin bromurarea cu *N*-bromsuccinimidă a tetra-*p*-tolilsilanului) este tratat cu trifenilfosfină la 150°C, în dimetilformamidă, pentru a da cu 62% siliciu, tetrabromură de 4-benziltrifenilfosfoniu (p. t. = 255–260°C). După tratare cu formaldehidă în etanol şi etoxid de litiu în etanol, la descompunere cu apă şi şedere se separă tetra-*p*-vinilfenilsilanul (p. t. = 134–138°C), cu randament de 50%.

Drehfal, G. şi *Lorenz, D.* J. Prakt. Chem., [4], **24**, nr 5–6, aug. 1964, p. 312–314.

Reacţia tetrafluoretilenei cu piperidina. O nouă metodă de obţinere a acidului difluoracetic

Se cunoaşte reacţia dintre tetrafluoretilene şi dietilamina. Aceasta se realizează la presiuni de peste 10 atm. Pornind de la ipoteza că tetrafluoretilena va reacţiona mai uşor cu amine secundare cu un caracter bazic mai pronunţat, s-a folosit drept amină secundară piperidina. Astfel s-a constatat că aceasta reacţionează cu tetrafluoretilena la presiune şi temperatură obişnuită prin simplă barbotare, obţinîndu-se pe această cale, α, α β, β-tetrafluoretilpiperidina. Aceasta reacţionează cu apa, hidrolizîndu-se la difluoracetilpiperidina, lichid uleios care la rîndul său hidrolizează cantitativ cu hidroxid de sodiu la temperatura obişnuită. Produsul acestei reacţii, sarea de sodiu a acidului difluoracetic, se poate transforma cantitativ pe cale obişnuită în acidul difluoracetic, ceea ce prezintă o cale nouă şi simplă pentru sinteza acestuia.

Racşa, M. A. şi *Popov, I. V.* J. Obş. Him., **34**, nr. 10, oct. 1964, p. 3 465–3 467.

Alchilarea *p*-nitrofenolului

Nitrofenolii alchilaţi se folosesc pe scară largă ca ierbicide şi ca intermediari într-o serie de sinteze.

În această lucrare se descrie metoda de alchilare a nitrofenolilor cu alcooli secundari în prezenţă de acid sulfuric 80–85%. La 60–80°C, se obţin cu randamente mari mono- şi dialchilinitrofenoli, cantitatea produselor dialchilate crescînd o dată cu mărirea raportului alcool-nitrofenol. În cazul alchilării cu ciclohexanol se obţine totuşi, chiar în cazul unui exces mare de alcool, în cantitate mare produsul monoalchilat, 4 nitro-2-ciclohexilfenolul, deoarece acesta este puţin solubil în H_2SO_4 80–85% şi se separă astfel din mediul de reacţie sub formă de cristale.

Ca metodă de separare a produselor de reacţie se recomandă extragerea nitroalchilfenolului cu dizolvanţi organici, ca de exemplu benzenul, *p*-nitrofenolul fiind greu solubil în acesta.

Structura produselor obţinute a fost determinată prin reducerea lor în aminoderivaţii respectivi.

Burmistrov, S. I. şi *Zaiţev, V. N.* J. Obş. Him., **34**, nr. 9, sept. 1964, p. 3 089–3 092.

Transpoziţie radicalică în oxidarea în fază gazoasă şi procese similare

Tish, A. Quarterly Rev., **18**, nr. 3, 1964, p. 243–269.

Transpoziţia diacetilenelor la compuşi aromatici

Eglinton, G., Raphael, R. A., Willis, R. G. şi *Zabkiewicz, J. A.* J. Chem. Soc., aug. 1964, p. 2 597–2 603.

Diboranul ca agent de reducere pentru transformarea amidelor primare, secundare şi terţiare în aminele corespunzătoare

Brown, H. C. şi *Heim, P.* J. Am. Chem. Soc., **86**, nr. 17, sept. 1964, p. 3 566–3 569.

Chimie anorganică

Despre formarea de complecşi în timpul cristalizării sărurilor topite

S-au cercetat condiţiile de formare a compuşilor binari în sistemele formate din două săruri topite avînd un ion comun. În cazul sistemelor cu un anion comun, complexarea are loc atunci cînd există un cation cu o acţiune polarizantă relativ puternică şi un cation uşor polarizabil, care prezintă, însă, o acţiune polarizantă redusă. Se dau date referitoare la 360 de sisteme binare cu anion comun. Formarea complecşilor anionici poate fi explicată de asemenea prin teoria polarizării. Dintre anioni, ionii de oxigen, hidroxil şi fluor prezintă acţiunea polarizantă cea mai pronunţată, în timp ce ionii halogenilor şi alţi ioni oxigenaţi posedă o acţiune polarizantă redusă, dar se polarizează cu uşurinţă. Sînt indicate 241 de sisteme cu un cation comun.

Reşetnikov, N. A. J. Neorg. Him., **9**, nr. 9, sept. 1964, p. 2 209–2 218.

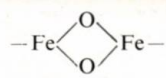
Obţinerea feritului de cobalt, $CoF_2\ O_4$, anhidru pe cale umedă

Se descrie o metodă de obţinere a feritului de cobalt anhidru prin reacţia gelului de γ-FeOOH cu o soluţie de $Co(NO_3)_2$ în prezenţa NaOH la fierbere. Produsul obţinut este puternic feromagnetic şi are un conţinut de 2,2% apă, care reprezintă apa adsorbită din umiditatea atmosferică la uscarea preparatului în aer.

Un produs similar, dar cu un conţinut de apă de 10,8%, se poate obţine prin reacţia $Fe(NO_3)_3$ cu $Co(NO_3)_2$ în soluţie fierbinte de NaOH.

Ambele produse prezintă o reţea spinelică care nu se modifică prin încălzirea $CoFe_2O_4$ la 800 °C.

Proprietăţile feromagnetice ale feritului au fost puse în legătură cu existenţa legăturii de tipul:



Krause, A. şi *Binkówna, A.* Z. Anorg. Allgem. Chem., **331**, nr. 3–4, aug. 1964, p. 231–233.

Aducţi de *bis*-(uree) şi tiouree ai anionului de tetraclorindat III

Triclorura de indiu dizolvată în acid clorhidric 3*M*, cu o cantitate echivalentă de clorură de tetraetilamoniu şi de cinci ori cantitatea de uree dă, la evaporare parţială, cristale albe de *bis*-(uree)-tetraclorindat III de tetraetilamoniu: cu tiouree se obţine compusul analog. Spectrul în IR confirmă formarea de anioni hexacoordinaţi $[InCl_4.L_2]^-$, aduct al anionului $InCl_4^-$, izoelectronic cu $SnCl_4$. Formarea sărurilor stabile depinde şi de forţele de reţea şi de structura liganzilor donori, întrucît, în condiţii similare, cu dimetilsulfoxid (DMSO) se formează $InCl_3$ $(DMSO)_3$, iar cu piridină (Py) $InCl_3$. Py_3.

Tuck, D. G. şi *Woodhouse, E. J.* Chem. Ind. London, **30**, nr. 25, iul. 1964, p. 1 363–1 364.

Tendinţele de complexare a ionilor de tripolifosfat

Ellison, H. şi *Martell, A. E.* J. Inorg. Nucl. Chem., **26**, nr. 9, sept. 1964, p. 1 555–1 560.

Substanţe de înaltă puritate

Obţinerea cromului metalic de înaltă puritate prin electroliza soluţiilor apoase de oxid de crom (VI)

După prezentarea pe scurt a procedeelor cunoscute pentru obţinerea unui crom de mare puritate, cît mai ductil la temperatura camerei, se descriu cercetările efectuate pentru separarea electrolitică a cromului cu scopul stabilirii celor mai bune condiţii pentru separarea unui metal de cea mai mare puritate, folosind o electroliză continuă. S-a constatat că supunînd soluţii apoase de oxid de crom (VI) unor electrolize continue, timp de mai multe mii de ore, se obţin plăci de crom care conţin 250–500 p.p.m. oxigen, 10 p.p.m. azot,

10 p.p.m. sulf şi pînă la 10 p.p.m. diferite impurităţi metalice. Cromul mai conţine 40 — 60 ml hidrogen pur/100 g metal şi prezintă o duritate Vicker HV_{10} de 500—600 kg/mm². Aplicîndu-se un tratament în vid la 10^{-3} torr, se poate micşora conţinutul în hidrogen la 1—3 ml H_2/100 g metal, iar duritatea Vicker HV_{10} scade la 150 kg/mm². Dentrite şi plăci de metal sfărîmate pot fi prelucrate în piese, prin comprimare.

Rothmann, H., Keil, W. şi *Richter, H.* Chem. Ing. Tech., **36**, nr. 10, oct. 1964, p. 1 005—1 011.

Obţinerea preparativă a etilenei de înaltă puritate

În ultimul timp se utilizează pe scară din ce în ce mai largă metoda cromatografiei de gaze pentru obţinerea unor substanţe, în speţă gaze, de înaltă puritate.

În lucrare se descrie obţinerea etilenei de înaltă puritate prin cromatografie de dislocuire fără gaz purtător. În coloana cromatografică umplută cu gel de alumină cu diametrul particulelor de 0,5—0,25 mm, se introduce etilena, apoi un curent de gaz de dislocuire — bioxid de carbon —, care desoarbe etilena pură. Primele porţiuni de etilenă care conţin impurităţile ce se absorb greu (O_2,N_2,CO,CH_4 etc.) se aruncă, iar etilena pură se colectează. Impurităţile grele C_3—C_4 se deplasează în urma agentului de dislocuire.

Prin procedeul descris se obţine o etilenă cu puritatea de 99,999%, liberă de O_2, N_2, hidrocarburi C_3—C_4 şi cu un conţinut minim de CH_4 şi C_2H_6.

Mirzaianov, V. S., Berezkin, V. G., Proskurneva, E. G. şi *Pahomov, V. G.* Him. Tehnol. Topliv i Masel, **9**, nr. 9, sept. 1964, p. 66—68.

Prepararea şi aplicarea unor metale de înaltă puritate în domeniul tehnicii moderne

Varhegyi, G. Mag. Kem. Lapja, **19**, nr. 8, aug. 1964, p. 439—446.

Industrie anorganică

Echilibrul reacţiei de sinteză a amoniacului la presiuni de peste 1 000 atm

Determinarea concentraţiei la echilibru a amoniacului în reacţia de sinteză a acestuia din elemente s-a efectuat la presiuni de 1 200, 1 500, 1 700 şi 2 000 atm şi temperaturi de 450, 475, 500 şi 525°C.

Catalizatorul folosit la sinteza amoniacului în această serie de determinări era fierul obţinut prin reducerea magnetitei care conţinea oxid de calciu şi oxid de aluminiu. Datele redate arată că concentraţia la echilibru a amoniacului creşte o dată cu creşterea presiunii, la temperatura constantă, şi scade cu creşterea temperaturii la presiune constantă. Valorile pentru concentraţiile la echilibru ale amoniacului, obţinute atît la sinteza acestuia cît şi la efectuarea reacţiei inverse — descompunerea —, au fost identice.

Se descriu aparatura şi metoda de efectuare a măsurătorilor.

Teleghin, V. G. şi *Luţki, G. N.* J. Prikl. Him., **37**, nr. 10, oct. 1964, p. 2 303—2 306.

Separarea hidroxidului de aluminiu tehnic din leşiile de aluminat

Se prezintă o trecere în revistă a problemelor actuale legate de separarea hidroxidului de aluminiu cristalin în procedeul Bayer de fabricare a aluminei. Se examinează caracteristicile fizico-chimice ale sistemului Al_2O_3—Na_2O—H_2O, precum şi procesele de formare a germenilor de cristalizare şi de creştere a cristalelor, în leşiile de aluminat. În continuare se discută unele aspecte practice ale procedeului industrial de separare, şi anume: influenţa compoziţiei leşiei şi a structurii agentului de iniţiere a cristalizării asupra separării $Al(OH)_3$, precum şi progresele realizate în aparatura pentru separarea hidroxidului de aluminiu.

Griesing, F. Erzmetall, **17**, nr. 8, aug. 1964, p. 412—420; nr. 9, sept. 1964, p. 478—486.

Semiconductori

Comportarea ca semiconductori a diseleniurii de wolfram substituite şi a analogilor săi

S-au studiat sistemele WSe_2, $MoSe_2$ şi $MoTe_2$, substituite cu pînă la 5% atom tantal. Proprietăţile termoelectrice cele mai bune le prezintă WSe_2 substituit cu tantal cu o conductibilitate de tip *p* între 500 şi 1 000°C. Măsurarea coeficienţilor Hall a celor trei compuşi a arătat că WSe_2 posedă cea mai înaltă mobilitate a suportului (100 cm²/V.s), ceea ce explică remarcabilele sale proprietăţi termoelectrice.

S-a putut stabili o corelaţie perfectă între rezultatele măsurării coeficienţilor Seebeck şi Hall pentru familia de compuşi cu compoziţia W_{1-x} Ta_xSe_2 în seria $x = 0$— 0,05 pentru un raport eficace de masă de 1,0, în ipoteza unui mecanism de difuziune prin reţeaua ionică.

Hicks, W. T. J. Electrochem. Soc., **111**, nr. 9, sept. 1964, p. 1 058—1 065.

Sinteza fazelor semiconductoare complexe şi analiza lor chimică

Se fac o serie de consideraţii teoretice asupra compuşilor complecşi de tipul In_4SbTe_3, In_4SbSe_3, Ga_4SbTe_3 şi In_4AsTe_3. Se arată că grupa fazelor semiconductoare tetraedrice se lărgeşte prin includerea fazelor omogene între compuşii fără defecte şi compuşii diamantini a soluţiilor solide ale fazelor tetraedrice normale şi a compuşilor cu valenţă incompletă, precum şi a soluţiilor cu elemente amfotere.

Se descriu o serie de metode analitice chimice şi fizico-chimice pentru determinarea purităţii materialelor semiconductoare sintetizate, a egalizării compoziţiei lor, a analizei lor fizice. La aprecierea compoziţiei straturilor semiconductoare subţiri s-a folosit cu succes metoda pulsopolarografică, verificată prin măsurători electrice.

Lialikov, I. S., Radauţan, S. I., Kopanskaia, L. S. şi *Molodian, I. P.* Vestn. Akad. Nauk. SSSR, **34**, nr. 9, sept. 1964, p. 75—78.

Îngrăşăminte

Studiul tensiunii de vapori deasupra îngrăşămintelor lichide carboamoniacale

Se expun rezultatele cercetărilor privind determinarea tensiunii de vapori deasupra carboamoniacaţilor lichizi în funcţie de introducerea diverselor adaosuri în soluţie. Ca adaosuri s-au folosit monoetanolamina, cuprul şi ureea. Pentru studiul mecanismului de legare a CO_2 în soluţie s-a studiat şi influenţa adaosului de Na_2CO_3. S-a constatat că introducerea în soluţie a adaosurilor care leagă simultan NH_3 şi CO_2 sau formează cu aceştia combinaţii complexe [ca, de exemplu, monoetanolamina + Cu^+ sau $CO(NH_2)_2$] duce la scăderea tensiunii de vapori deasupra soluţiei. Creşterea concentraţiei diverselor adaosuri în soluţiile de carboamoniacaţi duce la creşterea tensiunii de vapori datorită creşterii concentraţiei ionice a adaosurilor în soluţie.

Ganz, S. N., Karcevski, A. V. şi *Braginskaia, P. I.* Vestn. Vîşih Uceb. Zavedenii S.S.S.R., Him. i Him. Tehnol., **7**, nr. 4, iul—aug. 1964, p. 619—622.

Condiţii nepericuloase de lucru în procedeul de fabricaţie a azotatului de amoniu într-o singură fază

Kilman, I. I. J. Vses. Him. Obşcestva im. D.S. Mendeleeva, **9**, nr. 5, sept. — oct. 1964, p. 591—592.

Electrochimie

Electroplacarea aliajului zircaloy-2 cu cupru

Deşi aliajele cu zirconiu folosite în reactoarele nucleare cu agenţi de răcire organici prezintă caracteristici mecanice şi anticorosive favorabile, ele au dezavantajul că absorb intens hidrogenul, ceea ce duce la fragilizarea lor structurală.

Se descrie un procedeu de depunere electrolitică a cuprului în strat subţire (~5μ) pe aliajul zircaloy-2, urmată de un tratament termic, care favorizează difuziunea superficială a metalului depus şi de un tratament chimic pentru îndepărtarea excesului de metal. În modul acesta se evită pătrunderea hidrogenului fără a se afecta proprietăţile mecanice ale materialului. Se lucrează cu băi acide şi alcaline la temperatura de 20—25°C şi o densitate de curent de 0,5 A/dm².

Caretta, E., Di Pietro, R. şi *Sesini, R.* Energia nucl., Milano, **11**, nr. 9, sept. 1964, p. 505—508.

Electrozi acoperiţi cu oxid. II. Aluminiu în soluţii alcaline şi natura ionului de aluminat

Potenţialele reversibile ale aluminiului în soluţii de ioni de aluminat nu pot fi interpretate în termenii reacţiilor la electrod implicînd modelul convenţional al ionului de aluminat coordinat tetraedric. S-au studiat, la pH = 10,5—13,8, potenţialele de electrod ale filmelor de aluminiu depuse prin evaporare, funcţie de timpul de oxidare, obţinîndu-se potenţialele de electrod reversibile pentru sistemul aluminiu — ion de aluminat. Reacţia la electrod, la pH sub 12,4, constă în adiţia de ioni de aluminiu din metal la anionul de aluminat. La pH peste 12,4 are loc o reacţie directă între ionii HO^- din soluţie şi ionii metalici din metal. Pentru ionul de aluminat se indică structura polimerică $(OH^-)_2[Al(OH)_4^-]_n$, în care unităţile $Al(OH)_4^-$ sînt legate prin cîte două punţi de hidroxil, fiecare ion de aluminiu fiind înconjurat de şase ioni hidroxil, n avînd valori 40 — 100.

Plumb, R. C. şi *Swaine, J. E.* J. Phys. Chem., **68**, nr. 8, aug. 1964, p. 2 057—2 064.

Mecanismul electrodului de difuziune cu hidrogen gazos

Iczkowski, R. P. J. Electrochem. Soc., **111**, nr. 9, sept. 1964, p. 1 078—1 086.

Efectul Becquerel al substanţelor organice dizolvate. I. Natura electrochimică a efectului

Mauser, H., şi *Sproesser, U.* Chem. Ber., **97**, nr. 8, aug. 1964, p. 2 260—2 270.

Metale neferoase şi rare

Despre influenţa proprietăţilor fizice ale bioxidului de germaniu asupra reducerii acestuia

S-a studiat influenţa condiţiilor de calcinare a bioxidului de germaniu asupra proprietăţilor produsului finit. S-a constatat că la temperaturi cuprinse între 900 şi 1 000°C are loc recristalizarea bioxidului de germaniu, însoţită de formarea unei noi forme cristaline, β-GeO_2, cristalizată în sistemul tetragonal, avînd o nuanţă roz. Această formă cristalină se reduce greu la germaniu metalic şi face ca în pulberea de germaniu obţinută prin reducere să mai apară şi oxidul, sub formă de β-GeO_2.

Petrov, G. I., Andreev, V. M. şi *Andreeva, L. I.* Ţvet., Met. 37, nr. 9, sept. 1964, p. 74—76.

Conductibilitatea electrică a şarjelor de zinc

În metalurgia zincului se utilizează din ce în ce mai mult procedeul electrotermic de obţinere a metalului. În vederea adîncirii studiilor pe această linie, a fost construită o instalaţie pentru determinarea electroconductibilităţii specifice a şarjelor de zinc prin metoda de contact, în intervalul de temperatură 700—1 400°C. Conductibilitatea electrică specifică a şarjelor de zinc aglomerate cu un conţinut de 74% oxid de zinc este de 0,9—1,0 $ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$ la 1 350—1 400°C. Brichetele de oxid de zinc la temperaturi de 1 200—1 350°C prezintă o conductibilitate electrică ridicată, de ordinul a 35—55 $ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Pinaev, A. K., Smirnov, V. I. şi *Iablonski, I. A.* Izv. Vissih Uceb. Zavadenii. Ţvet. Met.. 7, nr. 4, 1964, p. 96—100.

Recuperarea galiului din deşeurile formate în producţia germaniului

Malek, Z. şi *Mrnka, M.* Chem. Prûmysl, **14/39**, nr. 9, sept. 1964, p. 456—458.

Posibilitatea utilizării solurilor pentru purificarea apelor reziduale slab radioactive. I. Adsorbţia ^{60}Co de către solurile turboase

Se prezintă rezultatele cercetării adsorbţiei ^{60}Co din soluţiile apoase de către solurile turboase în funcţie de natura, gradul de descompunere, compoziţia granulometrică, concentraţia izotopului radioactiv şi pH-ul mediului. Studiul sorbţiei ^{60}Co s-a efectuat în termostat cu reglarea automată a temperaturii la $30 \pm 0{,}1$°C, în condiţii statice. S-a stabilit că viteza maximă de sorbţie o prezintă solurile cu grade de descompunere de 10 şi 50%. Nivelul radioactivităţii soluţiei nu influenţează practic procesul de sorbţie. Adsorbţia maximă are loc la pH = 5—8. Solurile turboase se pot folosi ca adsorbanţi naturali ieftini la purificarea apelor slab radioactive.

Berdnikov, A. I. şi *Oreşko, V. F.* Izv. Vissih Uceb. Zavadenii, SSSR. Him. i Him. Tehnol., 7, nr. 4, iulie — aug. 1964, p. 594—597.

Substanţele toxice din apele reziduale

Foulon, A. Seifen. Óle. Fette. Wachse, **90**, nr. 20, sept. 1964, p. 705—706.

Industrie organică

O metodă modificată de rectificare continuă a fenolului de sulfonare

Dată fiind dezvoltarea procedeului de obţinere a fenolului prin sulfonare a fost elaborată şi experimentată la scară industrială o nouă schemă de rectificare continuă a fenolului. Faţă de alte sisteme, procedeul prezintă o modificare la faza de separare a răşinilor. Această operaţie se efectuează în faza finală şi, în modul acesta, nu influenţează defavorabil asupra randamentului coloanelor de deshidratare. Calitatea produsului finit este asigurată printr-un sistem automatizat de control. Se dă schema instalaţiei.

Ziolkowski, Z. şi *Majewski, J.* Przemysl Chem., **43/9**, nr. 9, sept. 1964, p. 519—520.

Obţinerea şi proprietăţile izopropilterfenilului

Izopropil-*m*-terfenilul se poate folosi, ca şi izopropildifenilul, ca purtător de căldură. În acest sens prezintă interes studiul sintezei acestei combinaţii descris în această lucrare.

Izopropil-*m*-terfenilul a fost obţinut prin alchilarea terfenilului în prezenţă de $AlCl_3$ cu clorura de izopropil, în soluţie de hexan, la 0—25°C. În toate experienţele s-a obţinut un amestec de mono- şi poliizopropilterfenili pînă la tetraizopropilterfenil. Randamente optime în produs monoalchilat s-au obţinut pentru un raport terfenil: clorură de izopropil: clorură de aluminiu de 1:2:0,5.

S-au studiat, de asemenea, o serie de proprietăţi ale acestui compus, ca de exemplu tendinţa acestuia spre izomerizare în condiţiile reacţiei de obţinere, cît şi transformările structurale care au loc la temperaturi înalte.

Pe baza studiului efectuat, izopropilterfenilul poate fi recomandat ca purtător de căldură pentru temperaturi cuprinse între 300 şi 390°C, cu rezultate mai bune decît izopropildifenilul.

Kaplan, E. P., Kazakova, Z. I., Sevastianov, I. G., Smirnov-Averini, A. P. şi *Petrov, A. D.* J. Prikl. Him., 37, nr. 10, oct. 1964, p. 2 283—2 286.

Dehidrogenarea n-butanului la 1,3-butadienă în prezenţa iodului într-un aparat cu strat mobil de Mn_3O_4

Dehidrogenarea oxidativă a n-butanului tehnic (n-C_4H_{10} 95,7%, i-C_4H_{10} 3,5%, C_4H_8 0,8%) în prezenţa iodului şi a acceptorilor (Mn_3O_4 pe Al_2O_3, 150 m^2/g, diametrul mediu 250 microni) a fost studiată într-o instalaţie cu o parte de dehidrogenare şi o parte de regenerare cu aer la 550—560°C. În intervalul 480—580°C, la raport molar J_2—C_4H_{10} 0,85—1,2 şi timp de reacţie 2,8—3,2 s, cu raport acceptor — butan 130—160, conversia creşte de la 60,7 la 94,5%. Randamentul în butadienă este maxim la 550°C (53,1 %). Selectivitatea (pe $C_4H_6 + C_4H_8$) este de 60—65%. La timp de staţionare în reactor de 19 s, la 550°C, randamentul în C_4H_6 este de 7,9% şi selectivitatea de 9,1% pentru a creşte la 42,4%, respectiv 58,8%, la 5,7s. În compoziţia gazului de reacţie apar CO_2 (0,7—5,5%), C_2H_4 (. . .0,5 %), C_2H_6 (. . .0,5 %), C_3H_8 (. . .0,5 %), C_3H_6 (0,1. . .0,7 %).

Kolobihin, V. A., Sobolev, V. M., Bolşakov, D. A. şi *Miasoedov, M. I.* Neftehimiia, **4**, nr. **4**, 1964, p. 535—539.

Acidul « superfosforic »

Dumon, R. Chim. Ind. Paris, **92**, nr. 3, sept. 1964, p. 232–245.

Sinteza izoprenului din propenă. II. Izomerizarea 2-metilpentenei-1

În prima comunicare din această serie, s-au descris rezultatele obținute la dimerizarea 2-metilpentenei-l din propenă. Pentru a putea trece ulterior prin procedeul pirolitic la izopren, această hexenă trebuie supusă unui proces de izomerizare în 2-metilpentenă-2. Procedeul de izomerizare este descris în prezenta lucrare.

Experiențele au fost efectuate într-un reactor catalitic cu stratfix. Migrarea dublei legături are loc sub influența catalizatorilor slab acizi [amestec de Al_2O_3 și SiO_2, în diferite proporții, sau $Al_2(SO_4)_2$] și decurge în condiții de reacție destul de blînde (sub 200°C) cu selectivitate mare chiar la conversii ridicate.

S-a urmărit influența diferiților catalizatori, a vitezei spațiale și a timpului de folosire a catalizatorului asupra conversiei și selectivității.

În ceea ce privește izomerizarea 2-metilpentenei-l la 3-metilpentenă-2, materie primă superioară pentru obținerea izoprenului, datele din literatura de specialitate nu sînt încurajatoare.

Bacs, I. C. și *Vlugter, J. C.* Brennstoff. Chem., **45**, nr. 9, sept. 1964, p. 24–27.

Obținerea anhidridei ftalice prin oxidarea simultană în fază de vapori a hidrocarburilor pe catalizatori de vanadiu

La oxidarea simultană a amestecurilor de naftalină sau *o*-xilen cu alte hidrocarburi (β-metilnaftalină, decalină, pseudocumen) cu aer în raport de 35:1 și încărcare 47 g/l. cat. org, randamentul real este superior celui al hidrocarburilor individuale. S-au folosit catalizatori de vanadat de potasiu la 380°C și de pentoxid de vanadiu la 480°C. Se obțin pentru amestecuri naftalină – β-metilnaftalină (20–80 % naftalină) randamente de 63,0–94,1 % (calculat 52,2–86,7 %), naftalină-decalină (20–80 % naftalină) 62,1–93,6 % (calculat 51,8–86,7 %), *o*-xilen-pseudocumen (20–80% *o*-xilen) 89,5–56,5 (calculat 52,4 %).

Golovanenko, B. I., Șaripov, A. H., Ioffe, I. I. și *Muhtarullina, F. G.* Neftehimiia, **4**, nr. 4, aug. 1964, 591–592.

Relațiile dintre constituția chimică și rezistența la oxidare, la temperatura medie, a unor lubrifianți parafinici, bogați în sulf și semiviscoși

O serie de distilate de țițeiuri de diferite proveniențe, de viscozitate medie, au fost separate pe cale cromatografică în componente (hidrocarburi naftenice, aromatice mono-, bi- și trinucleare și rășini). A fost studiată comportarea atît a componentelor în parte cît și a amestecurilor lor în diferite proporții, în vederea cunoașterii optimului de stabilitate la oxidare. Comportarea la oxidare a fost cercetată cu un aparat construit de autori. Temperatura de oxidare a fost de 140°C.

Rezultatele au arătat, între altele, că conținutul optim de hidrocarburi aromatice este influențat de conținutul de sulf din lubrifianți: cu cît conținutul de sulf este mai mare, cu atît cel de hidrocarburi aromatice trebuie să fie mai mic pentru a se realiza o stabilitate bună la oxidare.

Prin folosirea rațională a unei asemenea relații se poate ajunge la lubrifianți foarte stabili fără să mai fie necesar un adaos de stabilizatori sintetici.

Vesely, V. și *Baxa, I.* Chem. Tech. Berlin, **16**, nr. 9, sept. 1964, p. 553–556.

Dehidrociclizarea *n*-heptenelor pe catalizatori de aluminiu-crom-potasiu

N-heptene (1, 2 și 3), de puritate 94,5–98,5%, au fost supuse aromatizării la 450°C și viteze volumare 1 063 h^{-1} pe catalizator Al-Cr-K redus în prealabil cu hidrogen la 550°C. Catalizatul l-heptenei are compoziția inițială heptan 18,1 %, l-heptenă 1,1 %, 2-heptenă *(cis+trans)* 7%, 3-heptenă *(cis+trans)* 6,7%, benzen 2,3%, heptadiene urme, toluen 64,7%. După 75 min, conținutul în toluen scade la 46,3%, pe seama creșterii conținutului în heptene. Conținutul inițial în toluen de 51% al catalizatului 2-heptenei scade după 30 min la 13,2 %, iar după 75 min la 3,8 %; cel al 3-heptenei, de la inițial 70,0 % scade după 30 min la 52,5 %, iar după 75 min la 9,0 %. Mărimea inițială a conținutului în toluen crește sensibil cu timpul de contact (< 10 % la 0,5 s, 20 % la 1 s, 60 % la 4 s, pentru l-heptenă).

Rozengart, M. I., Mortikov, E. S. și *Kazanski, B. A.* D.A.N., SSSR, **158**, nr. 4, oct. 1964, p. 911–914.

Chimie macromoleculară

Influența apei asupra desfășurării polimerizării butadienei în prezența catalizatorilor complecși de cobalt

A fost studiată polimerizarea butadienei la 21°C, la concentrații 1,94 mol/l, în benzen, în prezența complexului piridinic al clorurii de cobalt, $CoCl_2 \cdot Py_2$, și a alchilhalogenurilor de aluminiu, Al $(i\text{-}C_4H_9)_2Cl$, ([Al]/[Co]=400) la concentrații de cobalt 0,005–0,025 mmol/l. La amestec s-a adăugat apă în cantități de 0,4–0,65 mmol/l. Procesul are viteză maximă și este staționar la $[H_2O]$=0,52 mmol/l, la [Co] = 0,012 mmol/l. În toate seriile de experiențe viteza maximă este cea staționară și depinde de concentrația de cobalt $V_{max} = K[Co]$. La raporturi [Al]/[Co] > 200, concentrația aluminiului nu influențează viteza de polimerizare. Masa moleculară crește cu cantitatea de apă; 300 000 la [Co]=0,005 mmol/l, [Al]=2,0 mmol/l. $[H_2O]$=0,40 mmol/l, 585 000 la $[H_2O]$=0,49 mmol/l, cu conținut 92–99 % *cis*. 1,4.

Kricevskaia, I. I. și *Medvedev, S. S.* D.A.N. SSSR, **158**, nr. 5, oct. 1964, p. 1 116–1 119.

Polimerizarea stereospecifică a eterului vinil-*n*-butilic la temperatură obișnuită în prezența complexului acid sulfuric – sulfat de amoniu

Polimerizarea eterilor vinilalchilici în prezență de acid sulfuric – sulfat de amoniu prezintă un deosebit interes practic, deoarece, pe de o parte, se obțin pe această cale polimeri cu o structură stereospecifică foarte avansată, iar pe de altă parte, spre deosebire de catalizatorii Ziegler-Natta, complexul acid sulfuric–sulfat de amoniu se obține mai ușor, este mai stabil față de oxigen și umiditatea atmosferică și mult mai puțin sensibil față de impuritățile din monomer.

La studiul polimerizării eterului vinil-*n*-butilic în prezența catalizatorului amintit, la temperatura obișnuită, în soluție de *n*-heptan, s-au determinat atît influența timpului de reacție, a concentrației monomerului, a raportului monomer: catalizator, cît și a metodelor de purificare a monomerului și dizolvantului asupra randamentului, masei moleculare și cristalinității polimerilor obținuți. Randamentele optime în polimer s-au ridicat la 80–95 %, acestea avînd o masă moleculară de $9{,}5 \cdot 10^5$.

Șostakovski, M. F., Homutov, A. M. și *Alimov, A. P.* Izv. A.N. SSSR, Ser. Him., nr. 10, oct. 1964, p. 1 848–1 853.

Sinteza și copolimerizarea unor noi monomeri pe baza reacției Diels-Alder

Se descrie sinteza dien a unor monomeri care conțin grupe reactive (grupa epoxi sau izocianat). Drept diene s-au folosit: butadienă, ciclopentadienă, glicidilsorbat și izopren, iar drept componentă dienofilă: glicidilmetacrilat, glicidilitaconat, glicidiletilmaleat, glicidilacrilat, metilmetacrilat, nitril acrilic, vinilizocianat și glicidil-vinilsulfonat. Aducții obținuți se caracterizează prin puncte de fierbere înalte, randamentele ridicîndu-se la 40–80 % față de componenta dienofilă.

O serie de polimerizări efectuate cu acești monomeri, și unele copolimerizări cu stiren au permis determinarea parametrilor principali ai acestor procese.

Iwakura, Y., Nakabajashi, N. și *Ming Hsing Lee.* Makromol. Chem., **78**, oct. 1964, p. 157–167.

Copolimeri din triizopropilat de aluminiu și etilendiamină

Se descrie metoda de copolimerizare a triizopropilatului de aluminiu cu etilendiamină, proprietățile copolimerilor obținuți și stabilitatea lor termică pînă la 800°C.

Reacția, care are loc între cantități echimoleculare ale componentelor amintite, dizolvate în hidrocarburi, cu

eliminare de alcool izopropilic, a fost efectuată în condiţii anhidre, şi anume: *a*) în hexan fără catalizator, *b*) în hexan în prezenţă de metoxid de sodiu (2%) şi *c*) în ciclohexan în prezenţă de sodiu (1%).

Reacţii de policondensare şi poliadiţie simultană duc la copolimeri sub formă de uleiuri solubile, cu masă moleculară mică, care la o încălzire ulterioară polimerizează mai departe în produşi infuzibili.

Stabilitatea termică a polimerilor obţinuţi a fost studiată pe baza analizelor termogravimetrice şi cromatografiei de gaze.

Solubilitatea şi conţinutul în amină al polimerilor descresc o dată cu creşterea temperaturii, iar la 800°C produşii corespund unor oxizi de aluminiu cu structură modificată.

Lang, R. F. Makromol. Chem., **78**, oct. 1964, p. 1–16.

Iniţierea polimerizării vinilice de către carbonilii de cobalt

Tetracobaltdodecarbonilul, $Co_4(CO)_{12}$, este un iniţiator activ al reacţiilor radicalice de polimerizare a metacrilatului de metil în prezenţa unor derivaţi organici halogenaţi. În prezenţa CCl_4 la concentraţii de peste 0,1 mol/l, viteza iniţială de reacţie este dată de relaţia $v_0 = 1{,}80.10^{-2}[Co_4(CO)_{12}]^{1/2}$ mol.l^{-1} s^{-1}, pînă la concentraţii de carbonil de peste 10^{-5} mol/l. În prezenţa CBr_4, cinetica este considerabil mai complicată. O moleculă de carbonil, în prezenţa CCl_4, iniţiază patru lanţuri de reacţii, degajîndu-se două molecule CO pentru fiecare catenă iniţiată; se presupune că Co^0 trece în Co^I. Cu CBr_4, randamentele în polimer sînt mai înalte, formîndu-se probabil cobalt la grade de oxidare mai ridicate.

Dicobaltoctacarbonilul nu iniţiază polimerizarea şi o inhibă în prezenţa azobisizobutironitrilului.

Bamford, C. H., Eastmond, G. C. şi *Moltman, W. R.* Trans. Faraday Soc. **60**, nr. 500, aug. 1964, p. 1 432–1 444.

Polimerizarea izobutenei la temperatură joasă. Polimerizarea cu clorură de aluminiu în clorură de metilen

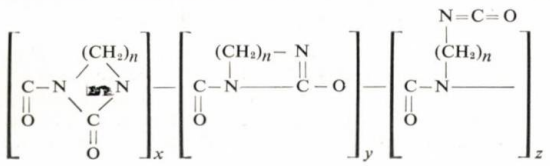
La concentraţii de izobutenă în clorură de metilen de circa 0,116 moli/l şi cu clorură de aluminiu 0,7–2,2 mmol/l, la −2. . . + 4°C, uscarea avansată nu împiedică polimerizarea, apa nefiind necesară pentru desfăşurarea procesului. La −35°C, raportul vitezei de reacţie R_0 la concentraţia de izobutenă este independent de concentraţia de $AlCl_3$ şi de concentraţia de apă; produsul de reacţie al apei cu $AlCl_3$ este un foarte efectiv întrerupător de lanţ, şi cu cît raportul $[H_2O]/[AlCl_3]$ este mai mare fracţia de oligomeri neprecipitabili creşte. La concentraţii de apă de 0,48 m*M* nu se formează polimer precipitabil, fără ca concentraţia de apă să afecteze viteza iniţială de polimerizare. Se presupune că dizolvantul are rol de cocatalizator, după reacţia:

$$i\text{–}C_4H_8 + AlCl_3 + CH_2Cl_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_2Cl\text{–}CH_2\text{–}C(CH_3)_2^+\ AlCl_4^-.$$

Beard, J. H., Plesch, P. H. şi *Rutherford, P. P.* J. Chem. Soc., aug. 1963, p. 2 566–2 571.

Ciclopolimerizarea α,ω-polimetilendiizocianaţilor

Diverşi α,ω-polimetilendiizocianaţi, $OCN\text{–}(CH_2)_n\text{–}NCO$, cu $n = 1 . . . 4$, preparaţi prin transpoziţie Curtius din dihidrazidele acizilor dicarboxilici corespunzători, au fost polimerizaţi cu cianură de sodiu în dimetilformamidă sau cu piridină drept catalizatori. Se obţin cu randamente înalte polimeri pulverulenţi, cu puncte de descompunere de 270–280°C ($n = 2$) şi peste 350°C ($n = 1, 3, 4$), solubili în dizolvanţi organici. Spectrele IR şi curbele de difracţie ale razelor X, corelate cu comportarea chimică, indică structuri de tip:



Doar polimerul derivat de la metilendiizocianat ($n = 1$) conţine şi unităţi de tip *z*: polietilendiizocianatul ($n = 2$) constă exclusiv din unităţi de tip *y*, în timp ce polimerii cu $n = 3$ şi 4 constă din unităţi *x* şi *y*.

Ywakura, Y., Uno, K. şi *Ichikowa, K.* J. Polymer Sci P. A. **2**, nr. 8, aug. 1964, p. 3 387–3 404.

Obţinerea şi utilizarea unor polimeri solizi şi lichizi pe bază de polisulfuri organice

Hockenberger, L. Chem. Ing. Tech., **36**, nr. 10, oct. 1964, p. 1 046–1 050.

Copolimerizarea monomerilor organometalici cu stirenul

Koton, M. M. şi *Dokukina, L. F.* Visokomolekul. Soedin., **6**, nr. 10, oct. 1964, p. 1 791–1 795.

Medicamente

Tetracicline. VIII. Sinteza unor hexahidronaftacene cu o grupă metil şi o grupă carboxi în poziţii diferite

Se descriu sintezele unor hidroxinaftacene, şi anume 1,3,7,10-tetrametoxi-6-metil-5,5*a*,6,11,11*a*,12-hexahidroxinaftacen-5,11-diona şi 2-carboxi-1,3,7,10-tetrametoxi-6-metil-5,5*a*,6,11,11*a*,12-hexahidroxinaftacen-5,11-diona, după metoda de sinteză a hidroxinaftacenelor a lui Kulkarni şi colaboratorii.

Pandit, A. L. şi *Kulkarni, A. B.* Indian J. Chem., **2**, nr. 8, aug. 1964, p. 327–329.

Legile sorbţiei prin schimb de ioni al antibioticelor din seria tetraciclinei într-un interval larg de *p*H

Studiul legilor de sorbţie a compuşilor din seria tetraciclinei, care au caracter de electroliţi, prezintă interes atît sub aspectul elaborării metodelor de separare şi purificare, cît şi din punct de vedere teoretic pentru stabilirea regulilor de sorbţie a electroliţilor polifuncţionali.

În experienţele de sorbţie a antibioticelor din această grupă pe cationiţi sulfonici s-au constatat atît existenţa schimbului echivalent cît şi a sorbţiei fără dislocuirea ionilor anterior adsorbiţi în soluţie. Se observă de asemenea o absorbţie reciprocă a ionilor de antibiotic şi de sodiu.

S-au propus ecuaţiile izotermelor de sorbţie a antibioticelor tetraciclinei într-un larg interval de *p*H.

Samsonov, G. V. şi *Başkovici, A. P.* Kolloidn. J., **26**, nr, 5, sept.– oct. 1964, p. 613–616.

Sinteza completă a fiscioninei

Cu ajutorul cromatografiei pe coloană de poliamidă s-a izolat din rizomul rubarbei *(Rhizoma Rhei)* o glucozidă (fiscionina) cu punct de topire 237°C, care, prin hidroliză acidă, trece într-un aglucon, fisciona (1,8-dihidroxi-6-metoxi-3-metil-antrachinona) şi glucoză. Această glucozidă s-a dovedit a fi identică cu 1,8-dihidroxi-6-metoxi-3-metil-antrachinon-β-*D*-glucozida obţinută pe cale de sinteză.

Hörhammer, L., Farkaş, L., Wagner, H. şi *Imre, S.* Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **40**, nr. 3, 1964, p. 309–315.

Piperazide ale acizilor carboxilici cu acţiune terapeutică pentru *Dicrocoelium dendriticum*

În vederea găsirii unui agent chemoterapeutic împotriva *Dicrocoelium dendriticum*, un parazit mai ales al ovinelor şi bovinelor, s-au efectuat o serie de încercări chemoterapeutice experimentale. În cursul acestor încercări s-a constatat că unele piperazide ale acizilor carboxilici alifatici au acţiune împotriva parazitului. Din cele circa 200 de combinaţii piperazidice sintetizate în acest scop, şase tipuri prezintă interes din punctul de vedere al eficacităţii şi posibilităţii de obţinere. Se discută pe scurt relaţia dintre constituţia şi acţiunea terapeutică a acestor substanţe. În special clorhidratul *N*-metilpiperazidei acidului β, β, β-tris-(4-clorfenil)-propionic (hetolin) se remarcă prin deosebita lui activitate şi compatibilitate ca agent chemoterapeutic specific împotriva dicrocoeliozei la animale.

Schorr, M., Loewe, H., Jurgens, E., Weber, H. şi *Lämmler, G.* Arzneimittel-Forsch., **14**, nr. 10, oct. 1964, p. 1 151–1 156.

Substanţe neurotrope şi psihotrope. I. Despre cîteva tipuri noi de derivaţi ai 6,11-dihidroxidibenzo-(*b,e*)-tiepinei şi analogii lor

Protiva, M., Rajšner, M., Adlerová, E., Seidlová, V. şi *Vejdělek, Z. J.* Collect. Czech. Chem. Commun., **29**, nr. 9, sept. 1964, p. 2 161–2 181.

Coloranţi

Diferenţe de culoare la pigmenţii azoici. II. Măsurarea dimensiunii particulelor şi a intensităţii culorii

La prepararea unor pigmenţi azoici în condiţii riguros controlate şi folosind intermediari purificaţi s-au constatat diferenţe de culoare care au fost atribuite influenţei repartiţiei granulometrice. Măsurarea spectrului granulometric s-a efectuat prin următoarele metode: permeametrie, sedimentare centrifugală, metoda urmăririi Coulter şi microscopia electronică.

Cercetările efectuate au arătat că probele din fiecare pigment, care prezentau capacitatea tinctorială cea mai ridicată, conţineau un procent mare de particule sub 0,25μ. Se constată de asemenea că valorile tinctoriale sînt influenţate de apariţia şi creşterea cristalelor de pigment după procesul de cuplare.

Hildreth, J. D. şi *Patterson, D. J.* J. Soc. Dyers Colourists, **80**, nr. 9, sept. 1964, p. 474–479.

Cercetări teoretice şi spectroscopice asupra coloranţilor de indigo. I. Spectrele în infraroşu şi de absorbţie ale luminii şi coloranţilor de indigo simpli

Lüttke, W. şi *Klessinger, M.* Chem. Ber., **97**, nr. 8, aug. 1964, p. 2 342–2 357.

Coroziune

Oţeluri crom-nichel inoxidabile şi antiacide cu un conţinut maxim de 0,030% C ca material de construcţie pentru industria chimică

Se prezintă o serie de oţeluri crom-nichel 18/8 cu conţinut de carbon ultraredus (maximum 0,030%), care s-au afirmat în construcţia aparaturii pentru industria chimică. Aceste oţeluri nu separă carbură de crom în cursul tratamentelor termice, posedă o structură austenitică regulată şi proprietăţi excelente de prelucrare mecanică. Ele se pot suda prin diverse procedee fără pericolul apariţiei coroziunii intercristaline.

În afară de tipul de oţel 18/8 se mai fabrică şi tipul 18/8/2,5 Mo, 17/14/4,5 Mo.

Aceste oţeluri găsesc largi utilizări la fabricarea aparaturii în industria acidului azotic, a ureei, a acizilor formic, oxalic, acetic, în industria medicamentelor, a produselor alimentare, industria celulozei etc.

Edström, J. O. şi *Ljungberg, L.* Werkstoff Korrosion, **15**, nr. 9, sept. 1964 p. 743–753.

Baie pe bază de lactat-acetat pentru nichelarea fără curent

În vederea protecţiei anticorosive a suprafeţelor metalice se aplică în special nichelarea galvanică. În ultimul timp se utilizează cu succes nichelarea fără curent. Au fost efectuate cercetări asupra nichelării fără curent din băi acide pe bază de acetat şi lactat. Pelicule de nichel cu caracteristici optime au fost obţinute folosind baia şi condiţiile de lucru următoare: $NiSO_4.7H_2O$—22,5 g/l; $NaH_2PO_2.H_2O$—24,0 g/l; $CH_3CHOH.COOH$—72,0 g/l; $CH_3COONa.3H_2O$—8,2—13,6 g/l; Pb^{2+} (ca PbS)—1.10^{-40}%; *p*H—5,0–4,5. Temperatura de lucru: 96 ± 1°C; încărcarea băii: 1–2 dm²/l.

Holeček, K., Souralova, E. şi *Nassler, J.* Chem. Prûmysl, **14/39**, nr. 9, sept. 1964, p. 459–462.

Comportarea la coroziune şi electrochimică a aliajelor de cupru-zinc. II. Comportarea anodică a aliajelor de cupru-zinc

Se studiază comportarea anodică în soluţii de halogenuri a aliajelor avînd pînă la 63% Zn. Dizolvarea anodică este însoţită de polarizare de concentraţie. Ionizarea cuprului duce la Cu^+, cea a zincului la Zn^{2+}. Pasivarea anodului este cauzată de formarea de filme de săruri, a căror natură depinde de conţinutul de zinc al aliajului şi de specia de halogen. Curentul de pasivare scade în ordinea Cl > Br > y şi creşte cu concentraţia halogenurii. La trecerea la structuri β (35–42% Zn) are loc o modificare bruscă a proprietăţilor electrochimice ale aliajelor.

Marşakov, I. K. şi *Bogdanov, V. P.* J. Fiz. Him., **38**, nr. 8, aug. 1964, p. 1 909–1 914.

Materiale de construcţie din fontă austenitică turnată pentru industria petrolului şi chimiei

Swales, G. L. şi *Nickel, O.* Werkstoffe Korrosion, **15**, nr. 9, sept. 1964, p. 728–740.

Coroziunea oţelului carbon şi a oţelului inoxidabil în soluţii alcaline la fierbere

Şarnin, A. A. şi *Şabalin, K. N.* Ţvet. Met., **37**, nr. 9, sept. 1964, p. 60–64.

Pasivarea şi coroziunea intercristalină a oţelului inoxidabil în acid azotic

Burţeva, I. K., Plotnikova, G. P. şi *Krasilşcikov, A. I.* J. Fiz. Him., **38**, nr. 8, aug. 1964, p. 1 956–1 962.

Lacuri şi vopsele

Determinarea factorului de probabilitate $M(\xi)$ pe baza titrării turbidimetrice la răşini sintetice pentru lacuri

Determinarea curbelor de repartiţie integrale şi diferenţiale, respectiv a valorii $M(\xi)$ la răşinile sintetice pentru lacuri este de deosebită importanţă. Metodele aplicate în acest scop sînt laborioase şi de lungă durată. În lucrare se descrie posibilitatea determinării mai rapide a curbelor de repartiţie diferenţiale şi integrale, respectiv a factorului de probabilitate $M(\xi)$, la o serie de răşini sintetice pentru lacuri, printr-o metodă bazată pe titrare precipitantă.

Pe baza unor consideraţii teoretice se descrie metoda propusă şi se discută rezultatele.

Ivanfi, J. Plaste Kautschuk, **11**, nr. 9, sept. 1964, p. 549–553.

Întărirea răşinilor ureoformaldehidice cu ajutorul catalizatorilor acizi

Se arată procesul de condensare şi cel de întărire a răşinilor ureoformaldehidice în prezenţă de catalizatori acizi, în soluţia şi în filmul lacului. Cercetarea desfăşurării întăririi răşinii atît pe cale termică cît şi pe cale catalitică s-a făcut cu ajutorul spectrelor în IR ale unor răşini neîntărite, întărite termic şi întărite catalitic. S-a constatat că întărirea catalizată de acizi are loc prin scindarea grupelor alcoxil, spre deosebire de întărirea termică, care se produce prin policondensarea grupelor metilol. Se discută şi se explică diferenţele în însuşirile filmelor care au fost întărite la temperatura camerei cu acizi tari sau la temperatură ridicată fără adaos de catalizator.

Wirpsza, Z. Farbe Lack, **70**, nr. 10, oct. 1964, p. 797–802.

Cercetări de adsorbţie pe sisteme negru de fum — liant

Honak, E. Farbe Lack, **70**, nr. 10, oct. 1964, p. 791–797.

Agenţi de suprafaţă

Variaţia activităţii dezemulsionante a substanţelor superficial active în funcţie de structura lor

S-a studiat dependenţa capacităţii dezemulsionante a substanţelor superficial active de structura acestora pe esterii polioxietilenglicolici ai acizilor miristic, 2-dimetildodecilic şi 2, 4, 5-trimetilundecilic, precum şi pe un amestec de acizi graşi sintetici cu un număr de atomi de carbon peste C_{20}. Experienţele efectuate au arătat că esterii polioxietilenglicolici ai izoacizilor posedă o capacitate de dezemulsionare mai mare decît esterii acizilor normali. Efectul maxim de dezemulsionare se observă la esterii poliglicolici ai izoacizilor, condensaţi cu 68–74% oxid de etilenă.

Se prezintă rezultatele experimentării dezemulsionanţilor studiaţi pentru distrugerea emulsiilor de ţiţei şi desalinizarea păcurii.

Nikolaeva, N. M. şi *Levcenko, D. N.* Him. i Tehnol. Topliv i Masel, **9**, nr. 9, sept. 1964, p. 26–29.

Informaţii economice

Firma japoneză Nissan Chemical a concesionat firmei vest-germane Uhde procedee de granulare a îngrăşămintelor pe timp de 10 ani. În conformitate cu clauzele contractuale firma Uhde are dreptul să revîndă aceste procedee ţărilor din vestul Europei, Austriei, Bulgariei, Egiptului şi Romîniei. Aceeaşi firmă japoneză a vîndut procedeul de fabricare a acidului fosforic unei firme austriace.

★

Firma japoneză Asahi Glass a achiziţionat din Anglia procedeul de fabricare a clorurii de vinil prin oxihidroclorurare pornind de la etilenă sau de la etan. Prin acest procedeu pot rezulta ca subproduse triclor- şi percloretilenă.
Din punctul de vedere al preţului de cost al clorurii de vinil se afirmă că prin procedeul menţionat acesta este comparabil cu cel al clorurii de vinil obţinute prin procedeul Kureha pornind de la amestecul de acetilenă-etilenă.
Firma Asahi va pune în funcţiune prin procedeul achiziţionat o instalaţie de clorură de vinil în anul 1966 cu o capacitate de producţie de 24 000 t/an. Paralel vor rezulta şi 7 200 t/an triclor- şi percloretilenă. În anul 1967 se prevede dublarea acestei instalaţii.

★

R. D. Germană a achiziţionat din Franţa una dintre cele mai mari instalaţii din lume de acid azotic, avînd o capacitate de producţie de 300 000 t/an exprimată în acid azotic 100%. Procedeul folosit în această nouă instalaţie a fost pus la punct de către Société Chimique de la Grande Paroisse.

★

Producţia de acid sulfuric a R.S.F. Iugoslavia a atins în anul 1963 391 000 t faţă de 286 000 t în 1962, respectiv 255 000 t în anul 1961. În 1963 producţia de detergenţi a atins 65 000 t faţă de 59 000 t în anul 1962, respectiv 54 000 t în 1961.

★

Între R. P. Polonă şi U.R.S.S. s-a încheiat un contract cu privire la livrarea de către R. P. Polonă a două uzine de acid sulfuric avînd fiecare o capacitate de producţie de 180 000 t/an.

★

Pe baza unui studiu privind dezvoltarea producţiei de îngrăşăminte în India, pentru a acoperi consumul intern din aceste produse, s-a ajuns la concluzia că la nivelul anului 1971, India poate atinge o capacitate de producţie de 3,5 mil. t azot şi 1,5 mil. t P_2O_5, rămînînd să importe circa 1 mil. t K_2O. Capacitatea actuală de producţie a îngrăşămintelor minerale în India este aproximativ a şasea parte din cea propusă pentru anul 1971, respectiv 500 000 t N/an şi 200 000 t P_2O_5/an. Pentru a ajunge în anul 1971 la un consum de îngrăşăminte de 5,5 mil. t, pe care specialiştii îl consideră minimal, se propune realizarea unor instalaţii de îngrăşăminte azotoase avînd fiecare o capacitate de producţie de 200 000 t N/an şi extinderea uzinelor existente.
Investiţiile necesare creşterii capacităţilor de producţie în industria îngrăşămintelor azotoase de la 500 000 t/an la 2 500 000 t/an sînt apreciate la un miliard de dolari, din care importul de utilaje la 200 mil. dolari.
În cadrul acestui program, firma japoneză Toyo a contractat livrarea unor instalaţii pentru amoniac şi uree care urmează a fi montate la Koyali, iar grupul japonez Hitachi va livra instalaţii pentru fabricarea sulfatului de amoniu şi a îngrăşămintelor fosfatice.

★

Cantităţile mereu în creştere de acid clorhidric rezidual provenit de la clorurările substitutive organice au determinat pe marii deţinători ai acestui deşeu să treacă la valorificarea industrializării clorului din acidul clorhidric. În acest sens, în R.F.G. firma Hoechst a pus în funcţiune recent o instalaţie de electroliză a acidului clorhidric cu o capacitate de producţie de 36 000 t clor/an care va avea ca efect reducerea costurilor de clorurare. Proiectarea şi construirea instalaţiei au fost realizate de Uhde.
O altă instalaţie care valorifică clorul din acid clorhidric prin acelaşi procedeu a fost realizată la Hülls la o capacitate de producţie de 120 000 t clor/an. Se apreciază că noua instalaţie de 36 000 t/an are o capacitate minimă economică pentru ca preţul clorului obţinut pe această cale să fie echivalent cu cel al clorului obţinut prin alte procedee de recuperare.

★

Comisia de planificare din India a dat publicităţii cifrele de plan prevăzut a fi atinse în anul 1970 pentru industria chimică anorganică, după cum urmează:

Produs	Producţie, t/an	Capacitate de producţie, t/an
Carbonat de sodiu	600 000	750 000
Sodă caustică	550 000	700 000
Carbid	60 000	125 000
Cloraţi	13 000	15 000
Hidrosulfit	12 000	15 000
Apă oxigenată	6 000	6 300
Carbonat de calciu	15 000	18 000
Acid sulfuric	2 000 000	3 500 000

★

O uzină de amoniac cu o capacitate de producţie de 1 000 t/zi într-o singură linie tehnologică se construieşte la Yazoo-City, S.U.A. Această instalaţie care va folosi procedeul Kellog porneşte de la metan ca materie primă pe care îl transformă în gaz de sinteză prin reformare cu abur.
Pentru purificarea gazului de sinteză se foloseşte monoetanolamina urmată de metanare. Pentru aducerea gazului de sinteză la presiunea necesară se folosesc compresoare centrifugale. Instalaţia va fi pusă în funcţiune la sfîrşitul anului 1965.

★

În Olanda se construieşte un complex chimic pentru fabricarea îngrăşămintelor azotoase pe o suprafaţă de 100 ha. Complexul care va fi pus în funcţiune în anul 1967 va dispune de o capacitate de producţie de 600 000 t/an îngrăşăminte compuse de tip nitrofoska, precum şi 60 000 t/an caprolactamă. Amoniacul necesar — circa 130 000 t/an—va fi asigurat de o uzină de amoniac cu o capacitate de producţie de 300 000 t/an care va fi pusă în funcţiune în 1966 lîngă Rotterdam. Pentru fabricarea caprolactamei, ciclohexanul va fi procurat din import.

★

În anul 1966 va fi pusă în funcţiune la Billingham — Anglia o instalaţie pentru fabricarea amoniacului cu o capacitate de producţie de 300 000 t/an. O parte din producţie va fi utilizată într-o instalaţie de uree cu o capacitate de producţie de 350 000 t/an, care se află de asemenea în curs de construcţie.

★

În instalaţia de uree achiziţionată de U.R.S.S. din Japonia, cu o capacitate de producţie de 360 000 t/an, volumul importului este de 10 mil. dolari.

★

În următorii cinci ani R. S. Cehoslovacă va livra Uniunii Sovietice 80 de instalaţii complete pentru fabricarea produselor chimice şi rafinarea petrolului,

precum și utilaje pentru alte 400 de instalații. Printre noile uzine figurează două instalații de amoniac, avînd fiecare o capacitate de producție de 220 000 t/an și o instalație cu o capacitate de producție de 100 000 t/an.

★

Anul acesta în India va fi pusă în funcțiune o instalație-pilot pentru obținerea magneziului cu o capacitate de producție de 250 t/an, urmînd ca pe baza rezultatelor ce se vor obține să se treacă la realizarea unor instalații industriale. Cercetătorii indieni studiază posibilitățile de înlocuire a cuprului cu aliaje de magneziu, mangan sau reziduuri de la fabricarea metalelor rare pentru fabricarea duraluminiului.

★

R. S. Cehoslovacă a achiziționat din Japonia o instalație pentru fabricarea granulelor de polietilenă cu o capacitate de producție de 8 000 t/an. Costul instalației este apreciat la 5,6 mil. dolari. Aceasta este prima instalație de acest gen livrată de Japonia unei țări europene.

★

R. S. F. Iugoslavia a achiziționat din R.F.G. o instalație de polimerizare și filare pentru nylon în valoare de circa 9 mil. dolari. Această instalație livrată de firma Zimmer va fi amplasată la Lubliana.

★

Producția mondială de azot a atins o creștere de 12% în anul 1963—1964 în comparație cu anul anterior. Unitățile noi de amoniac construite în anul 1963—1964 au o capacitate totală de circa 2,2 mil. t. Spre deosebire de anii trecuți, în care țările din vestul Europei au folosit numai parțial capacitatea instalată, în anul 1963—1964 aceasta a fost în medie folosită în proporție de 95%. Pe baza contractelor încheiate se apreciază că pe plan mondial în anul 1964—1965 se vor construi capacități de producție de circa 3 mil. t azot, astfel ca la sfîrșitul anului 1965 capacitatea instalată de azot să atingă 24 mil. t.
Ca tendință generală la noile instalații se manifestă trecerea pe gaze petroliere convertite prin reformare cu abur și amplasarea acestora în imediata apropiere a rafinăriilor. Prin creșterea capacității de producție pe aceste materii prime se apreciază o reducere în perspectivă a prețului de cost și ca urmare și a prețului de vînzare al îngrășămintelor azotoase.

★

În R. S. Cehoslovacă anul trecut a intrat în funcțiune la Salo o uzină de amoniac cu o capacitate de producție de 40 000 t/an. Amoniacul se produce din gazele naturale din zăcămintele din sudul Moraviei. Pe aceeași platformă uzinală se vor produce și clorură de vinil și cauciuc sintetic.

★

R. P. Polonă a contractat în Anglia achiziționarea unei instalații de uree cu o capacitate de producție de 500 t/zi. Instalația va utiliza procedeul Toyo și va fi în întregime automatizată.

★

La Szeged în R. P. Ungară a început construcția unui nou combinat de azot cu o capacitate de producție de 350 000 t/an îngrășăminte azotoase. Instalațiile urmează să fie realizate de un grup de firme italiene. În etapa finală această platformă industrială va produce 1 mil. t de îngrășăminte azotoase anual.
O altă instalație de amoniac care se construiește la Petfürdo are o capacitate de producție de 480 t/zi și a fost contractată cu o firmă engleză.

★

În U.R.S.S. se va pune în funcțiune în anul 1968 o uzină de caprolactamă cu o capacitate de producție de 50 000 t/an livrată de o firmă olandeză. Procedeul folosit, Stamicarbon, pornește de la benzen care este hidrogenat la ciclohexan și apoi oxidat la ciclohexanonă. Costul importului acestei uzine este evaluat la 27,6 mil. dolari.
Firma japoneză Toyo va livra Uniunii Sovietice două uzine de uree, avînd fiecare o capacitate de producție de 180 000 t/an. Costul fiecărei instalații este apreciat la 10 mil. dolari. Procedeul adoptat este Toyo, cu reciclare totală. Instalațiile vor fi livrate în anul 1966.

★

La Lukavac în R.S.F. Iugoslavia se preconizează extinderea capacităților de producție ale uzinelor existente. Noile instalații vor fi livrate de concernul italian Montecatini. În prima etapă se vor construi o uzină de amoniac cu o capacitate de producție de 250 t/zi și o instalație de uree granulată cu o capacitate de producție de 180 t/zi, precum și o centrală electrică. Volumul investițiilor este apreciat la 15,2 mil. dolari.
În prezent, la Lucavak funcționează o linie de amoniac de 100 t/zi, o linie de acid azotic de 350 t/zi și o linie de azotat de amoniu de 375 t/zi, folosind tot procedeul Montecatini.

★

În R. P. Chineză, producția de îngrășăminte azotoase este realizată de următoarele unități:
— Uzina de la Kirin construită și pusă în funcțiune în anul 1955 are o capacitate de producție de 75 000 t amoniac/an, folosind ca materie primă cărbuni inferiori gazificați. Amoniacul produs este transformat în azotat de amoniu granulat.
— Uzina de la Nankin construită în anul 1934 și distrusă de japonezi în anul 1937 a fost complet reconstruită după cel de-al doilea război mondial. În prezent această uzină dispune de o instalație de amoniac de 50 000 t/an pornind de la antracit, 195 000 t/an sulfat de amoniu, 200 000 t/an acid sulfuric, 400 000 t/an superfosfat și 10 000 t/an sulfat de potasiu.
— Uzina de la Dairen reconstruită în 1953 dispune de o capacitate de producție de 200 000 t/an amoniac, care este transformat în azotat de amoniu.
— Uzina de la Taiyuan care produce îngrășăminte azotoase.
— Uzina de la Shanghai care produce 25 000 t/an amoniac și 80 000 t/an acid sulfuric pentru realizarea unei producții de 100 000t/an sulfat de amoniu.
În anul 1964 a mai fost pusă în funcțiune o nouă uzină de amoniac și sulfat de amoniu la Kaifeng în provincia Houan.
R. P. Chineză mai dispune de alte încă 47 de uzine de îngrășăminte azotoase de capacități mai mici, amplasate în 20 de provincii. Unele dintre acestea folosesc gazele de cocserie și sînt amplasate în imediata apropiere a acestora.
Printre instalațiile recent puse în funcțiune este de menționat o instalație de fosfat de amoniu și magneziu pusă în funcțiune la Canton cu o capacitate de producție de 7 300 t/an.
Sortimentele principale ale industriei de îngrășăminte azotoase din China sînt sulfatul și azotatul de amoniu, cu tendință de dezvoltare a acestuia din urmă. Bicarbonatul de amoniu și clorura de amoniu sînt valorificate ca subproduse din industria sodei. Cianamida este produsă în două uzine la Kirin și Kiangsi.
Cea mai mare producătoare de clorură de amoniu este uzina de la Tsing tao cu o capacitate de producție de 700 000 t/an urmată de uzina de la Tientsin cu o producție de 190 000 t/an. Al treilea producător de clorură de amoniu este combinatul de la Kwangciu care produce și sulfat de amoniu folosind o linie de amoniac de 50 000 t/an.
Pe linia îngrășămintelor concentrate s-a construit o uzină pentru fabricarea fosfatului de amoniu, iar în anul 1965 vor fi puse în funcțiune la Luchow o uzină de uree, cu o capacitate de producție de 500 t/zi livrată de olandezi (procedeul Stamicarbon) și o uzină de amoniac cu o capacitate de producție de 300 t/zi livrată de englezi.

Printre tranzacțiile curente figurează două instalații de azotat de amoniu, fiecare cu o capacitate de producție de 150 000 t/an care urmează să fie livrate de Montecatini la un cost de 20 mil. dolari, precum și o instalație de uree cu o capacitate de producție de 180 000 t/an care urmează să fie livrată de firma Toyo din Japonia cu o valoare de investiție de 14 mil. dolari.

★

În cursul primelor nouă luni ale anului 1964, producția industrială a Uniunii Sovietice a crescut cu peste 7% în comparație cu aceeași perioadă a anului 1963. Producția industriei chimice a crescut cu 15%, cea a industriei metalurgice feroase și neferoase cu 8%, cea de energie electrică cu 12%, iar cea a industriei combustibililor cu 7%.

În primele nouă luni ale anului 1964 producția de îngrășăminte minerale a atins 18 263 000 t, ceea ce reprezintă o creștere de 28% față de aceeași perioadă a anului 1963, iar producția de pesticide exprimată în substanță activă a atins 61 900 t, reprezentînd o creștere de 50%.

În comparație cu primele nouă luni ale anului 1963, în perioada corespunzătoare a anului 1964 producția de produse sodice a crescut cu 9%, atingînd 843 000 t pentru soda caustică și 2 027 000 t pentru soda calcinată. Producția de acid sulfuric a crescut în aceeași perioadă cu 12%, atingînd 5 606 000 t.

Producția de utilaj chimic a crescut în primele trei trimestre ale anului 1964 cu 18%, față de perioada corespunzătoare a anului 1963, atingînd 252 mil. ruble.

În comparație cu perioada corespunzătoare a anului 1963, în primele trei trimestre ale anului 1964 s-au produs în plus 4 mil. t îngrășăminte minerale, 602 000 t acid sulfuric, 1,5 mil. buc. anvelope auto, 2,6 mil. t fontă, 3,5 mil. t oțel, 13,4 mil. t țiței, 14,1 miliarde m^3 gaze, 16,5 mil. t huilă, 32 miliarde kWh energie electrică, peste 39 mil. ruble utilaj chimic, 2,3 mil. t ciment.

În cursul primelor nouă luni ale anului 1964 productivitatea muncii a crescut cu 4% față de perioada corespunzătoare a anului 1963. Prin reducerea prețului de cost peste prevederile planului s-au obținut peste 300 mil. ruble economii. În aceeași perioadă s-au introdus în economia națională peste 2 mil. invenții și propuneri de raționalizări care duc la o economie anuală de circa 1,2 miliarde ruble.

★

În S.U.A. s-a pus la punct o serie de detergenți complet biodegradabili, care însumează proprietățile săpunurilor și detergenților. Produsul comercial « Biodets », din punct de vedere chimic este un miristat α-sulfometilat. Noul detergent poate fi folosit în apă dură, prezentînd pe de o parte caracteristicile de înmuiere și emulsionare ale produselor sulfonate, pe de altă parte aceeași acțiune detergentă și chiar superioară aceleia a săpunurilor; are o acțiune sinergetică cu alți agenți activi de suprafață.

A fost comercializată o serie de detergenți de tipul alchiloxiaminelor metilate și alchiloxiaminelor etoxilate. Noii detergenți sînt derivați ai aminelor terțiare cu masă moleculară mare, și anume:

— derivați ai dimetiloxiaminei (din uleiul de cocos), ai dimetiloxiaminei hidrogenate (din seu) și ai dimetilhexadeciloxaminei:

— derivați ai *bis*-(2-hidroxietiloxaminei) din uleiul de cocos, ai *bis*-(2-hidroxietiloxaminei) din seu și ai bis - (2 - hidroxietil - stearil-oxaminei).

Oxaminele posedă o bună stabilitate a spumei, sînt biodegradabile și se pretează pentru șampoane și detergenți menajeri.

Aceste tipuri de detergenți sînt solubili în apă și alcooli (izopropilic, etilic, hexilenglicol) dînd soluții neionice în medii neutre sau alcaline și ușor cationice în medii acide, ca urmare a formării sărurilor cuaternare de amoniu (prin alchilare structura acestor săruri este foarte cationică), *p*H-ul este cuprins între 7 și 8.

★

Societatea algeriană de stat pentru metan lichid (C.A.M.E.L.) construiește o instalație de lichefiere a gazelor naturale la Arzew, pe coasta Mării Mediterane. Aceasta va produce anual 2 400 000 m^3 gaz lichefiat. Producția de gaz lichefiat a noii instalații va fi destinată exportului. Instalația de lichefiere va fi răcită la 264°F sub 0°F. Paralel cu operația de lichefiere are loc și o operație de purificare.

Instalația a intrat în funcțiune la sfîrșitul anului 1964. O dată cu instalația propriu-zisă au intrat în funcțiune instalațiile-anexe: o termocentrală, rezervoare de mare capacitate și instalațiile portuare de încărcare-descărcare. Două treimi din producția noii instalații vor fi exportate în Anglia, la Convey-Island, iar o treime în Franța, la Le Hâvre.

Rezervele de gaze naturale din zăcămintele de la Hassi R.Mell care aprovizionează instalațiile de lichefiere sînt evaluate la 1 000 miliarde m^3, fiind cele mai importante din lume.

Cărți noi

S. SAVENCU, A. BORDEA, J. LINDE și A. LUCA:

Chimie analitică calitativă

Editura didactică și pedagogică, București, 1963, 447 p., 75 fig., 70 tabele, format 165×235 mm.

Prima parte a cărții, consacrată aspectelor teoretice, este deosebit de utilă pentru cei care își însușesc această ramură a chimiei, deoarece cuprinde un bogat material necesar unei aprofundări temeinice a proceselor și tehnicii din chimia analitică calitativă. Autorii s-au ocupat pe larg în această parte a lucrării de dizolvare și soluții, de precipitare și precipitate, pentru a face cunoscute diverselor teorii și legi care sînt aplicate și în chimia analitică. Bineînțeles că hidratării și hidrolizei li se acordă o atenție deosebită. Dezvoltarea anumitor capitole din cinetica chimică, chimie coloidală etc. este pe deplin justificată în această introducere în chimia analitică calitativă, deoarece în reacțiile de identificare au loc adeseori formări de coloizi sau sînt determinante vitezele cu care se desfășoară anumite procese. Autorii dezvoltă un studiu al potențialului de electrod, pentru a expune mai bine procesele de oxidoreducere și a aprofunda mecanismul reacțiilor redox, atît de des întîlnite în chimia analitică calitativă.

Partea a doua a cărții, intitulată « Reacțiile ionilor », este consacrată reacțiilor de identificare a cationilor și anionilor. Bineînțeles că atît cationii cît și anionii sînt grupați pe grupe analitice. La fiecare grupă este prezentată mai întîi o caracterizare generală a grupei din punct de vedere analitic, după care sînt bine și sistematic expuse reacțiile de identificare pentru fiecare ion. Pe lîngă metodele clasice macrochimice sînt prezentate și metodele semimicro (reacțiile în picătură), precum și cele microchimice.

Ca de obicei, reacțiile pe cale uscată preced pe cele pe cale umedă, prezentîndu-se atît proba cu perla, cît și reacția pe cărbune, după caz. Ar fi trebuit arătate și reacțiile pe placa de ghips, care sînt introduse în practica chimiei analitice. Pentru reacțiile pe cale umedă este pe larg arătată, în fiecare caz, reacția care are loc, dîndu-se indicații asupra specificității reacției. Trebuie subliniat că proprietățile precipitatelor sau complecșilor formați sînt amănunțit expuse, precum și condițiile optime de desfășurare a reacțiilor. Ionii care împiedică desfășurarea reacției sînt menționați în fiecare caz. Dacă reacțiilor din metodele macrochimice li s-a acordat o dezvoltare atît de mare, reacțiilor în picături li s-a acordat un spațiu mai restrîns, deși acestea din urmă constituie metodele moderne de analiză. Aproape la fiecare ion se dă cel puțin una sau două reacții semimicro de identificare, arătîndu-se modul de desfășurare a acestora. Reacțiile microcristaloscopice sînt bine expuse, prezentîndu-se și imaginea cîmpului microscopic, ceea ce este de mare folos pentru identificarea cristalelor formate.

Un merit al lucrării este acela că un capitol special este consacrat unor ioni mai rar întîlniți, dar de mare importanță industrială. Astfel, sînt arătate reacțiile de identificare ale Rb, Cs, Ga și Ge și a încă 14 cationi din această categorie. Importanța practică a materialului cuprins în acest capitol trebuie subliniată în mod special.

Partea a treia a cărții, consacrată « Mersului schematic al analizei», este deosebit de utilă și foarte completă. Autorii s-au ocupat de analiza unei sări în stare solidă, de cea a unei soluții apoase și a unui aliaj. Este foarte sistematic redat modul de lucru și se dau numeroase indicații pentru desfășurarea analizei în bune condiții. Schemele prezentate asupra mersului analizei sînt deosebit de utile, în unele cazuri, prezentîndu-se și metode rapide de analiză calitativă.

Această lucrare prezintă un interes deosebit pentru analiștii care au de executat analize calitative.

O. BASULA, J. IACOBESCU și C. VOICULESCU:

Acoperirea suprafețelor cu lacuri și vopsele.

Editura tehnică, București, 1964, 440 p., 53 fig. și 80 tabele, format 152,5 × 215 mm.

Titlul nu corespunde întrutotul conținutului cărții, care este mult mai cuprinzător, deoarece autorii au consacrat peste o treime din volumul lucrării fabricării lacurilor și vopselelor. Acordînd o atenție specială vopsirii suprafețelor metalice, autorii au căutat să asigure o documentare utilă numeroșilor ingineri chimiști și tehnicieni din industria constructoare de mașini, cea a mijloacelor de transport și construcțiilor metalice etc., care în atelierele de vopsire și protecție anticorosivă sînt preocupați de aceste probleme.

Domeniul enorm de vast al acoperirilor cu lacuri și vopsele nu putea permite cuprinderea într-o lucrare de dimensiunile celei de față decît a problemelor principale ale tehnologiilor aplicate industrial. Este evident că nu precizarea fiecărui amănunt din operațiile efectuate la acoperirea suprafețelor prezenta maximă importanță, deși rolul unor asemenea amănunte este de multe ori determinant pentru calitatea stratului de vopsea sau lac. Autorii au cuprins, însă, în întregime aspectele esențiale, și pe baza acestora, cadrele tehnice de resort au toate elementele necesare pentru a conduce just procesele tehnologice respective.

La fabricarea lacurilor și vopselelor autorii se opresc asupra materiilor prime și rolului acestora în pelicula de acoperire, trec ușor peste rețetele de fabricație și insistă deosebit de mult asupra produselor finite ale industriei de lacuri și vopsele, asupra caracteristicilor și domeniilor lor de utilizare. Ei s-au ocupat în mod cu totul special de calitățile produselor industriei noastre și, cu precădere, de noile tipuri de lacuri și vopsele pe bază de rășini sintetice, care au proprietăți ridicate și au dovedit o aplicabilitate largă. Făcînd o analiză judicioasă, rezultă că produsele noastre pe bază de rășini sînt de calitate echivalentă cu a produselor străine livrate de industrii cu tradiții. Pregătirea suprafeței înainte de vopsire, modul de aplicare a lacurilor și vopselelor și metodele de uscare sînt factori care determină în egală măsură calitatea stratului protector ca și însuși produsul folosit în acest scop. Sînt arătate metode moderne de pregătire, aplicare și uscare, scoțîndu-se în evidență procedeele avantajoase economic și de mare productivitate. Astfel, sînt dezvoltate metodele chimice de pregătire a suprafețelor metalice, iar pentru metode de aplicare a lacurilor și vopselelor se indică 10 metode diferite, arătîndu-se avantajele fiecăreia și domeniile de aplicare.

Pentru fiecare sistem de vopsire, în funcție de tipul de vopsire sau lac, sînt arătați parametrii necesari executării operației și consumurile specifice. Autorii au dat aceste date pentru vopsiri cu produse ale industriei noastre de lacuri și vopsele. Lucrarea folosește bine ca îndrumător de bază pentru toți cei interesați în probleme de protecție și vopsire.

KULAKOV, M. V. și SCEPKIN, S. I.

Aparate automate de măsurat și control în industria chimică.

Editura tehnică, București, 1964, 436 p., 358 fig., format 152,5 × 215 mm.

Titlul ar trebui completat pentru a corespunde conținutului cărții. Autorii au cuprins în această lucrare valoroasă aparatele de măsurat și control folosite în industria chimică, petrochimică și prelucrătoare de țiței, ceea ce o face utilă unor cercuri largi de cadre tehnice, preocupate de aparatele de măsură și control. Clasificarea aparatelor este făcută după parametrul de măsurat: temperatura, presiunea, nivelul lichidelor, debitul și controlul compoziției produselor. Se remarcă ușor că fiecărei grupări de aparate îi este consacrat aproape același volum, autorii căutînd să scoată în evidență principiul de funcționare al aparatului și domeniul de aplicabilitate. O altă trăsătură a cărții este și prezentarea, alături de clasicile tipuri de aparate de măsură și control, și a celor mai noi tipuri realizate, subliniind avantajele acestora din urmă. Fără a se opri asupra detaliilor constructive autorii au expus într-o formă foarte clară funcționarea fiecărui aparat, precizînd în multe cazuri și modul de montare și de verificare a acestuia.

După descrierea unei mari diversități de termometre manometrice sînt expuse pe larg termometrele electrice cu rezistență și pirometrele termoelectrice. O extindere specială s-a acordat descrierii aparatelor însoțitoare: punți, logometre și potențiometre; se disting noile tipuri de aparate folosite în acest domeniu în ultimul timp: punți electronice și potențiometre electronice automate care prezintă avantaje incontestabile.

Dintre numeroasele tipuri de manometre expuse reținatenția manometrele electrice și cele piezoelectrice, care reprezintă realizări importante ale tehnicii și s-au dovedit de neînlocuit la măsurarea presiunilor ridicate sau la variații rapide de presiune; manometrelor cu radiații radioactive li se acordă o atenție specială. Este descris vacuumetrul de ionizare α, care se distruge printr-o inerție mică și o înaltă capacitate de supraîncărcare ca și manometrul de absorbție β și γ.

Printre aparatele de măsură a nivelului sînt prezentate noile nivelmetre — cel piezoelectric și cele radioactive — a căror superioritate este unanim recunoscută. Diferite tipuri de contoare pentru măsurarea lichidelor și debitmetre pentru gaze sînt explicit prezentate. Și aici noul în tehnică și-a pus amprenta, și apariția debitmetrelor radioactive, a celor electromagnetice sau cu ultrasunete a constituit un pas înainte, deoarece nu prezintă dezavantajele tuturor celorlalte tipuri: contactul direct al elementului sensibil cu mediul de măsurat, pierderea ireversibilă de presiune a fluxului mediului măsurat și precizia relativă a celor mai multe aparate.

Autorii s-au ocupat în mod deosebit de controlul compoziției gazelor, dezvoltînd pe larg analizoarele fizice de gaze: cel termoconductometric pentru determinări de H_2, cel termomagnetic pentru O_2, cel optic-acustic pentru determinări de CO_2, CH_4, CO etc. Sînt bine expuse aparatele moderne pentru controlul umidității în gaze: psicrometrul electronic automat și higrometrul automat de condensare etc. Ar fi fost necesar să se fi acordat un spațiu mai mare cromatografelor pentru analiza gazelor, deoarece în tehnica modernă aceste aparate sînt folosite direct pentru controlul și automatizarea producției.

Pe baza materialului cuprins în carte cei interesați își pot completa bine cunoștințele asupra aparatelor de măsură și control folosite în industria petrochimică și rafinării. Ei pot ușor stabili și tipurile de aparate necesare noilor instalații în curs de realizare sau pentru perfecționarea instalațiilor existente.

LIZOGUV, A. P.

Spektralnii analiz v organiceskoi himii (Analiza spectrală în chimia organică). Kiev, « Technica », 1964, 232 p.

În carte sînt indicate metode de spectroscopie moleculară și datele necesare pentru rezolvarea problemelor practice de analiză spectrală a produșilor chimici. Este descrisă pe scurt aparatura pentru analiza rapidă continuă a compușilor chimici în flux tehnologic industrial.

Lucrarea este destinată cadrelor din laboratoarele chimice uzinale, personalului institutelor de cercetări; ea poate fi folosită și de studenții care urmează studii de specialitate.

REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei și al Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor din R.P.R. (C.N.I.T.). Redacția: București, str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78 și 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei petrolului și chimiei. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei petrolului și chimiei — Sectorul publicațiilor tehnice, telefon 14.72.10/176 bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136—402—17 B.R.P.R. Filiala 30 Decembrie București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 5. Index 43 404. Taxele poștale plătite în numerar conform aprobării D.G.P.Tc. nr. 560/17 013/1964.

Tiparul executat la întreprinderea poligrafică « Arta grafică », Calea Șerban Vodă, nr. 133—135, București.

DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1843

Balanţe de precizie „OWA-LABOR"

Seria standardizată de tipuri 705–02 la 705–05

Această serie de tipuri s-a realizat în condiţiile unei standardizări maxime. Ea cuprinde patru tipuri cu caracteristici tehnice de măsurare diferite, ceea ce permite utilizarea acestor balanţe în diverse scopuri. Balanţele se pot folosi la determinarea unor greutăţi necunoscute şi la efectuarea unor cîntăriri comparative. Cîntăriri de precizie pînă la greutatea maximă de 200 g. Greutăţile se aplică în mod mecanic.
Marile avantaje ale acestor balanţe asigură o cîntărire rapidă şi exactă.

EXPORTATOR:

Deutsche Export- und Importgesellschaft Feinmechanik-Optik m.b.H.
Berlin C 2,
Schicklerstrasse 7

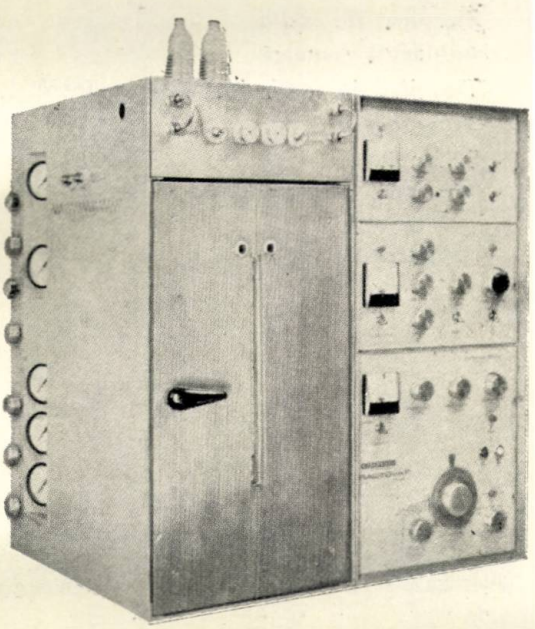
REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

CROMATOGRAFUL PREPARATIV FRACTOVAP

model P

- Cromatograf preparativ şi analitic
- Sistem cu una sau două coloane
- Comandă cu program liniar izotermic sau automat pentru reglarea temperaturii
- Injector automat de mare capacitate pentru 0,3—12 ml
- Coloane preparative cu diametru mare de înaltă capacitate
- Sistem de încălzire rapidă (50—300°C în 10 min) şi răcire (300—50°C în 5 min)
- Selector automat de maxime
- Colector de fracţiuni cu program, prevăzut cu supapă statică şi cuve de condensare perfect etanşe
- Sistem de recirculare a purtătorului
- Manipularea completă automatizată şi nesupravegheată
- Domenii de temperatură :

evaporatorul:	50—350°C
cuptorul coloanei :	50—300°C
detectorul :	50—350°C



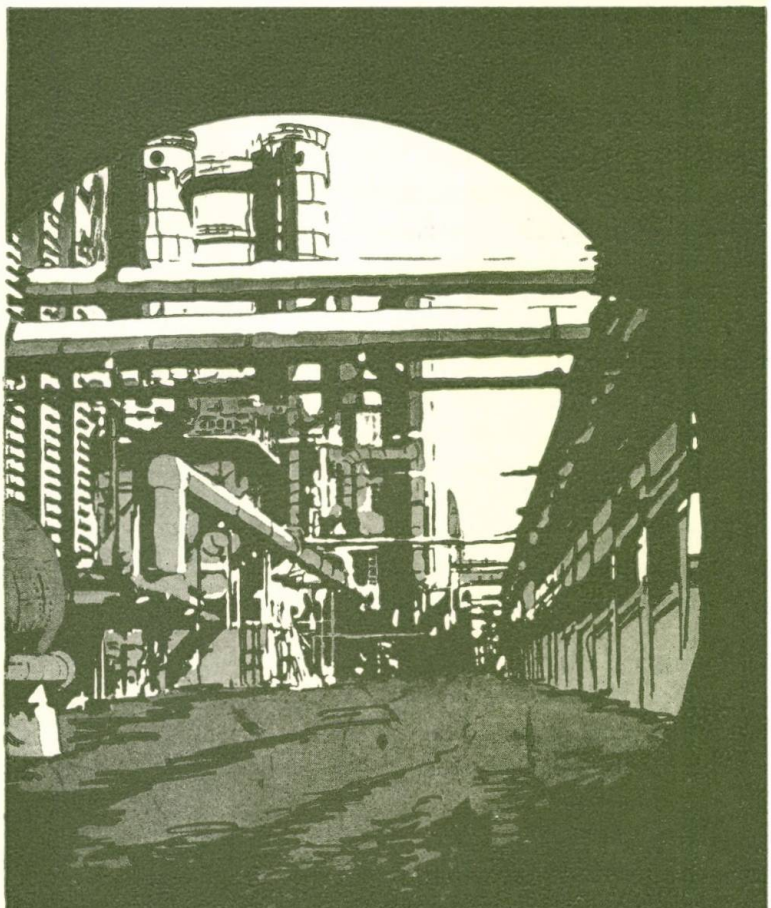
CARLO ERBA
SCIENTIFIC INSTRUMENTS DIVISION
VIA IMBONATI 24 - MILANO (ITALY)

PRODUSE METALURGICE:

Plumb tehnic
Plumb pentru acumulator
Țevi de plumb
Table de plumb
Cupru electrolitic
Seleniu pentru redresoare
Telur pur
Litargă
Miniu de plumb

PRODUSE CHIMICE:

Acid sulfuric (contact și cameră)
Acid clorsulfonic
Oleum 20%
Bioxid de sulf lichefiat
Bicromat de sodiu
Anhidridă cromică
Tiosulfat de sodiu (cal. I și uz foto)
Sulfat de zinc
Sulfat de magneziu
Pămînturi decolorante (Sondafin și Bamarin)
Phozocrezol



COMBINATUL CHIMICO-METALURGIC BAIA-MARE

Uzina 1 MAI

Produse fitofarmaceutice

- Heclotox 1,5% HCH
- Heclotox 3% HCH
- Duplitox (3% HCH + 3,5% DDT)
- Concentrate emulsionabile
- Diclordon sodic
- Tiradin
- Cartofin
- Rozan
- Antan
- Rozitan

Insecticide soluții (BLC)

- Detexan 3,5% DDT
- Deparatox (1% HCH + 3,5% DDT)
- Novitox
- Detexan super
- Deparatox super
- Hortofor

Produse farmaceutice

- Acid boric
- Carbonat bazic de magneziu
- Oxid de magneziu
- Sulfat de bariu
- Oxigen medicinal
- Sublimat corosiv

Produse anorganice tehnice

- Acid boric
- Borax
- Clorură de bariu cristalizată
- Sulfat de bariu pastă
- Sublimat corosiv
- Carbonat bazic de magneziu
- Oxid de magneziu

Săruri galvanice

Săruri pentru tratamente termice

Stabilizatori pentru materiale plastice

- Sulfat tribazic de plumb
- Săpun de plumb
- Săpun de stearat de calciu
- Borat de calciu
- Ortosilicat de plumb

Produse antiincendiare

- Praf unic special
- Praf unic obișnuit
- Ignifug textil
- Pulvogen

Îngrășăminte mixte (pentru legume, pomi și fructe)

Argon pentru corpuri de iluminat și argon pentru sudură în atmosferă de gaz inert

Oxigen

UZINA 9 MAI

BUCUREȘTI

Bd. ION ȘULEA
nr. 246 bis
TELEFON 21.20.80

PRODUS DE UZINA „CARBOSIN" COPŞA MICA

Negru de fum

CARBONEX

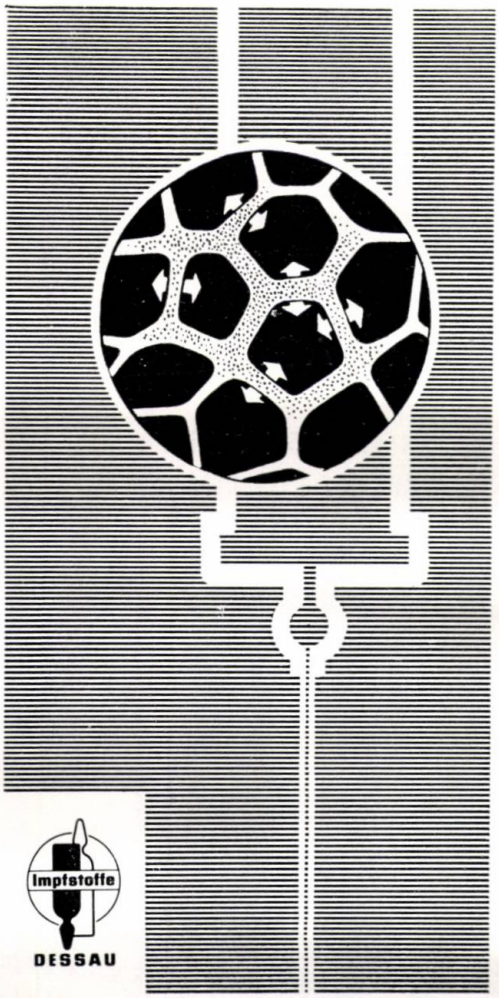
SE CARACTERIZEAZĂ:

PRIN REZISTENŢĂ SUPERIOARĂ
LA RUPTURĂ ŞI ABRAZIUNE
PRIN SUPLEŢE

PROPRIETĂŢI:

Suprafaţa specifică, m^2/g	106—110
Adsorbţia de iod, g/100 g	7—10
Indicele de adsorbţie D.P.G., %	9—20
Culoare, °Cabot	92—95
*p*H	4—4,5
Materii volatile, %	5—7
Umiditatea, %	3
Adsorbţia de ulei, $cm^3/100$ g	110—130
Cenuşă, %	0,06
Gritul pe sita cu 15 525 ochiuri/cm^2, %	0,06—0,1

UZINA „CARBOSIN"—COPŞA MICĂ
RAIONUL MEDIAŞ
REGIUNEA BRAŞOV



Impfstoffe
DESSAU

HYLASE

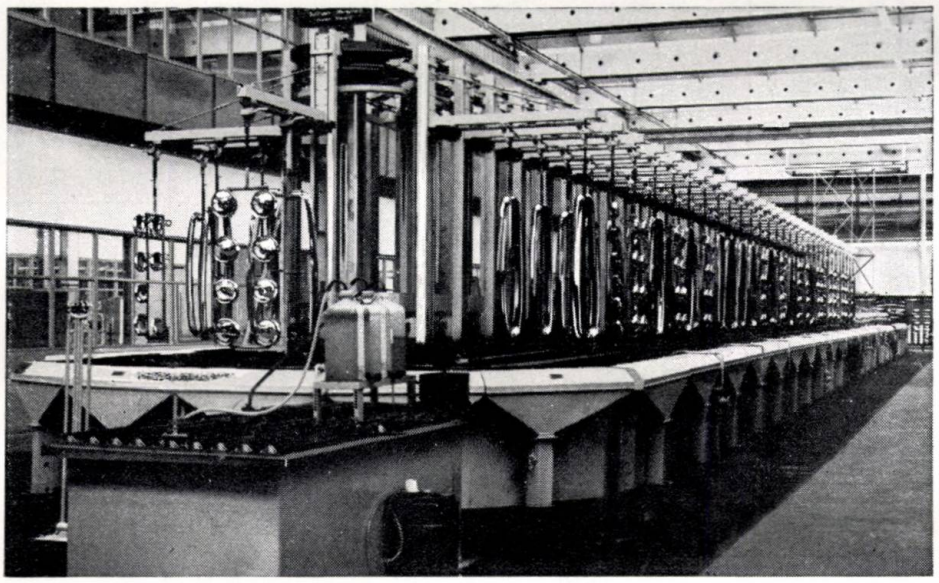
(Hyaluronidase) „Dessau"
150 U.I. 300 U.I.

Pentru accelerarea resorbţiei prin mărirea permeabilităţii ţesuturilor la injecţii şi perfuzii

FORSCHUNGSINSTITUT FÜR IMPFSTOFFE

DESSAU

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ



GALVANOTEHNICĂ MODERNĂ

BLASBERG livrează :

Produse cu destinaţie specială

Instalaţii de mare capacitate şi unităţi de automatizare pentru toate procedeele de înnobilare a suprafeţei.
Instalaţii speciale pentru neutralizarea apelor reziduale.
Chimicale şi preparate de mare eficacitate pentru orice tip de tratament superficial al metalelor pe cale galvanică şi chimică.
Instalaţii de automatizare complexă cu program.
Băi de nichelare strălucitoare de mare productivitate pentru densităţi de curent de pînă la 16 A/dm².
Băi de cromare dură.
Băi de cromare cu autoreglare.
Protectoare de crom pentru evitarea degajării de vapori toxici din băi.
Băi de metale nobile.
Băi de cuprare strălucitoare, acide şi alcaline.
Băi de zincare şi cadmiere strălucitoare.
Băi de cositorire strălucitoare.
Eloxal strălucitor.
Paste lichide de abraziune şi polisare.
Baie de zincare „Helios" ZF—TR.
Baie de zincare „Helios" ZF.
Baie de cositorire strălucitoare „Stannastar".

CONSULTAŢII TEHNICE GRATUITE

BLASBERG

Friedr. Blasberg, Solingen

G. m. b. H. & Co. KG

Spezialfabrik für Galvanotechnik

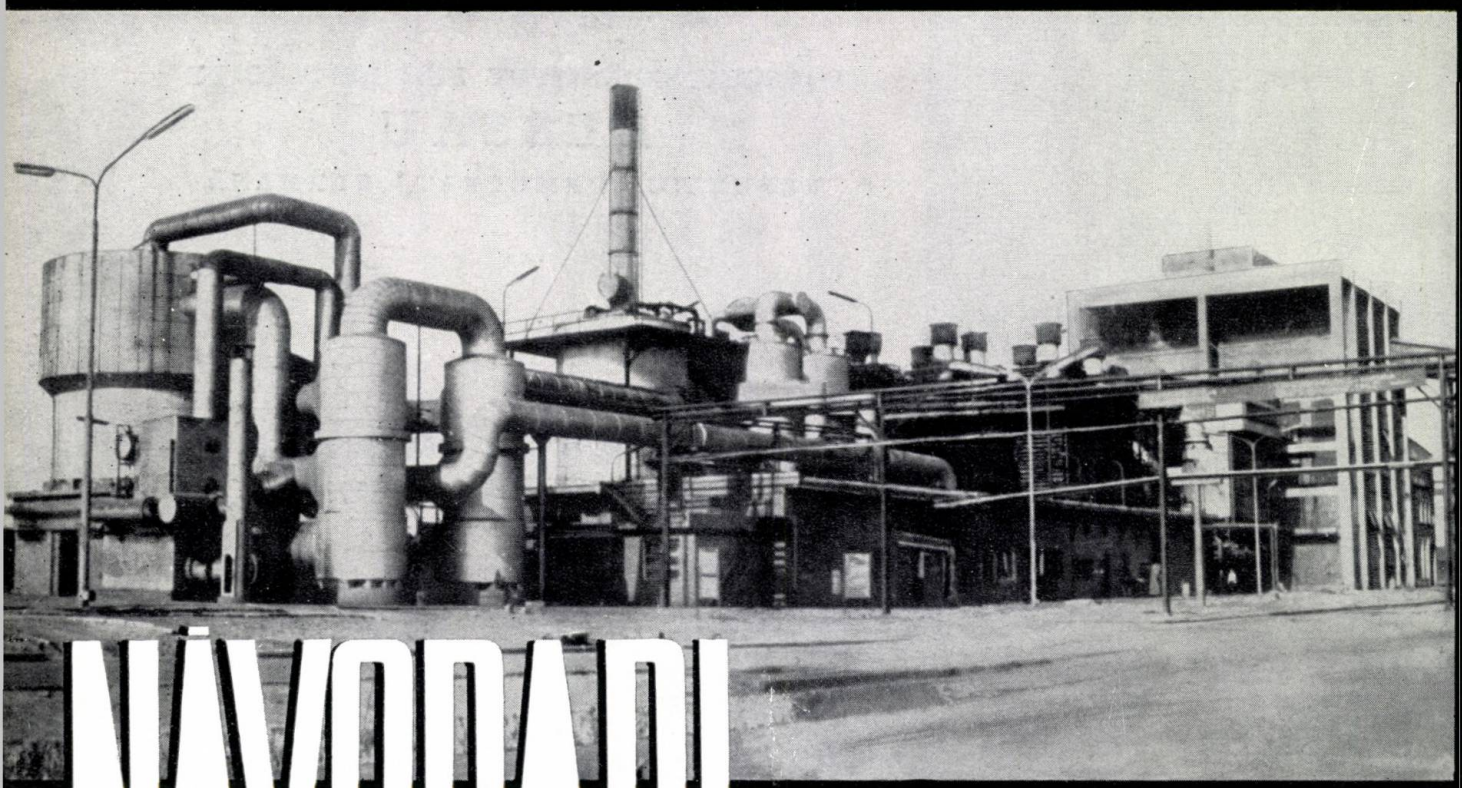
Telefon (02122) 78061 · 565 Solingen-Merscheid · FS 08514835

REPUBLICA FEDERALĂ GERMANĂ

UZINA DE SUPERFOSFAȚI ȘI ACID SULFURIC

PENTRU AGRICULTURĂ

SUPERFOSFAT PULBERE
SUPERFOSFAT GRANULAT



NĂVODARI

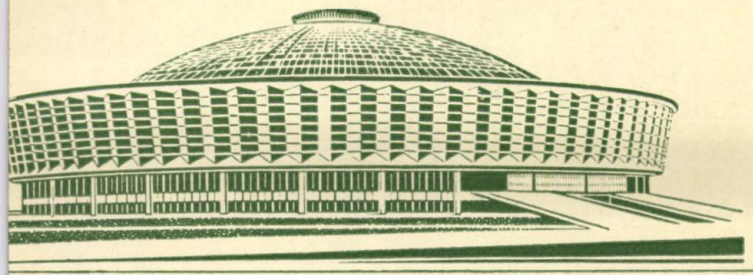
produce

PENTRU INDUSTRIE

ACID SULFURIC
ACID SULFURIC CHIMIC PUR
FLUOSILICAT DE SODIU
FLUORURĂ DE SODIU
ACID FLUOSILICIC 20%
UTILAJ CHIMIC

XPOZIȚIA TEHNICA
A REPUBLICII FEDERALE
GERMANE

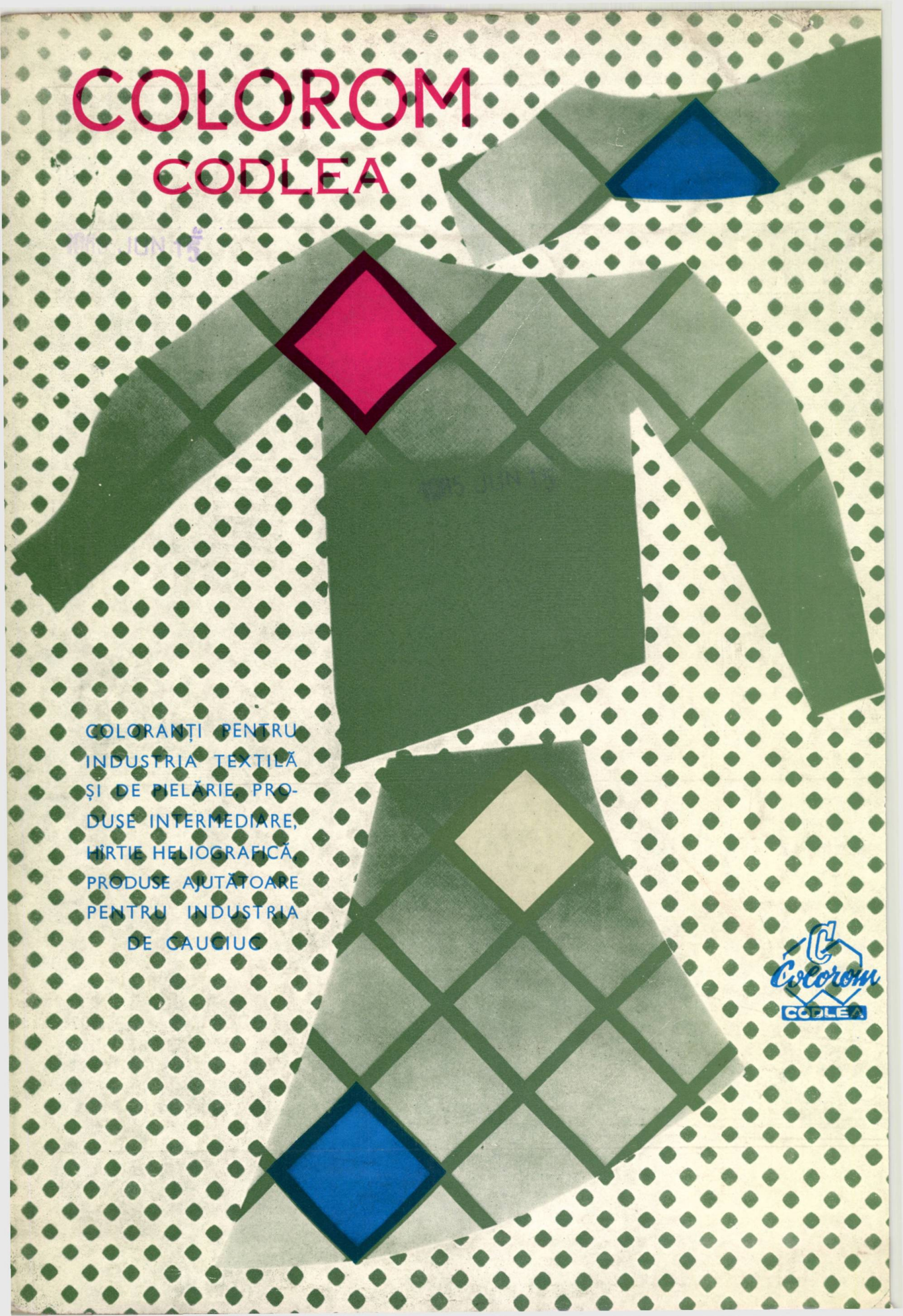
BUCUREȘTI
18-30 MAI
1965



BDUL. MĂRĂȘTI 67
(PIAȚA SCÎNTEII)

Vizitarea zilnic între orele
10-14 pentru specialişti şi
14-19 pentru public

COLOROM
CODLEA

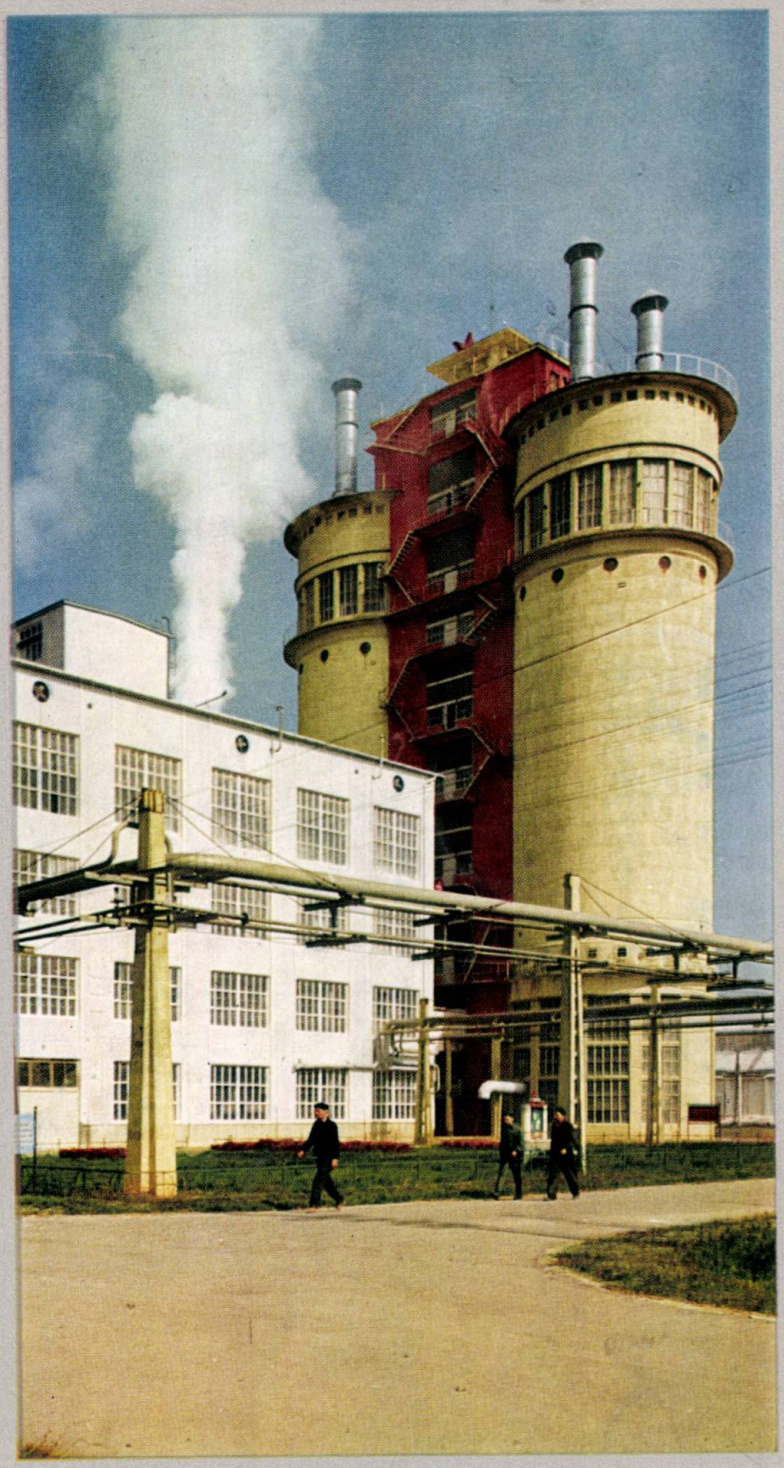


COLORANȚI PENTRU INDUSTRIA TEXTILĂ ȘI DE PIELĂRIE, PRODUSE INTERMEDIARE, HÎRTIE HELIOGRAFICĂ, PRODUSE AJUTĂTOARE PENTRU INDUSTRIA DE CAUCIUC

Colorom
CODLEA

E 1446

R



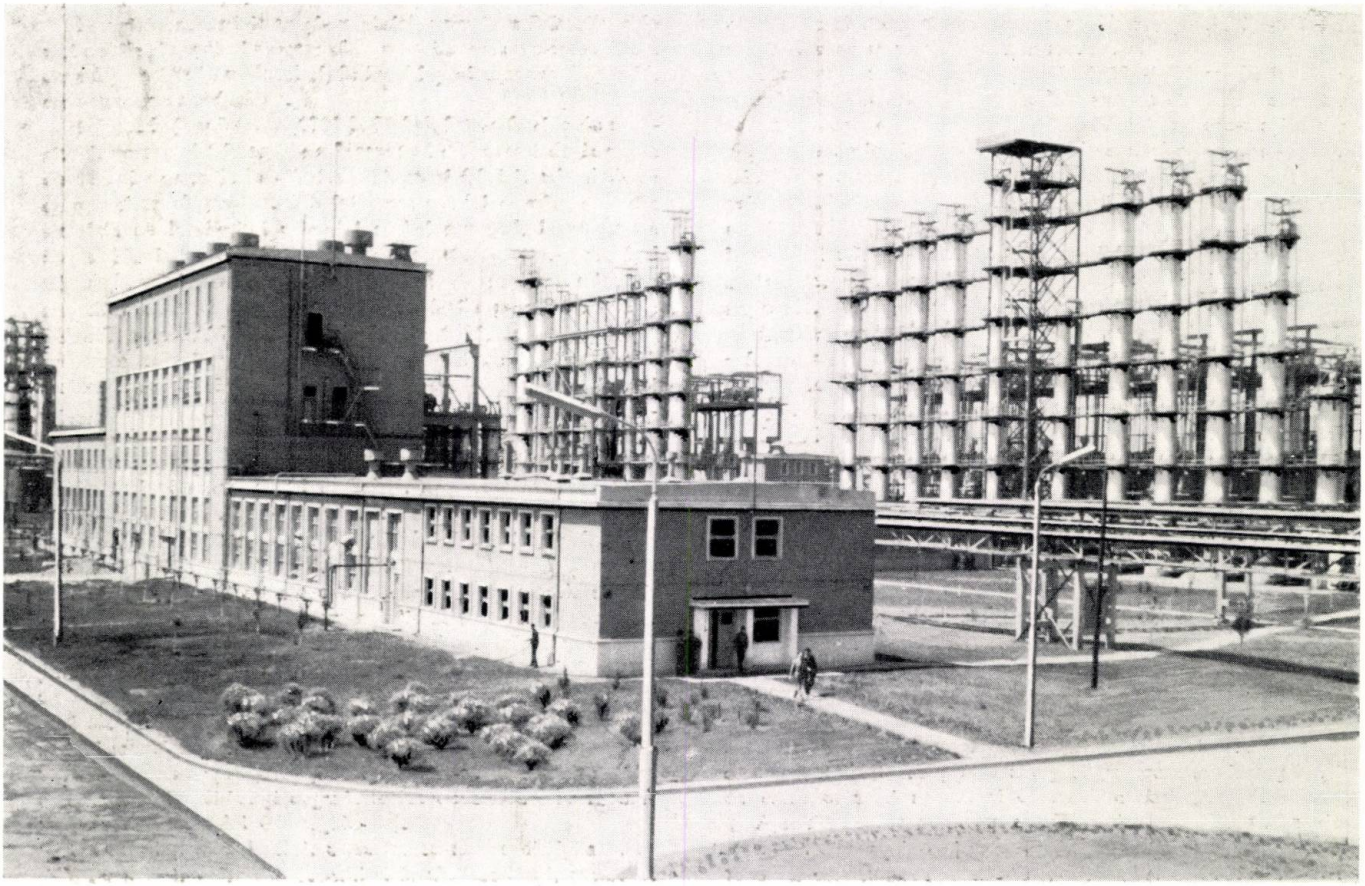
MARTIE 1965
Vol. 16, p. 125—186

3

BUCUREȘTI
ROMANIA

REVISTA DE CHIMIE

Aspect de la Combinatul de cauciuc sintetic şi produse petrochimice din Oraşul Gheorghe Gheorghiu-Dej



AMINTIREA TOVARĂȘULUI GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ, VEȘNIC VIE ÎN INIMA PARTIDULUI, A CLASEI MUNCITOARE, A POPORULUI

La 19 martie partidul și poporul nostru au suferit o grea pierdere: a încetat să bată inima tovarășului Gheorghe Gheorghiu-Dej, fiu devotat al clasei muncitoare din Romînia, al poporului romîn.

Nemărginită este durerea noastră, a tuturor.

Tovarășul Gheorghiu-Dej și-a dăruit întreaga sa viață partidului clasei muncitoare, luptei revoluționare pentru eliberarea oamenilor muncii, pentru fericirea poporului romîn și a patriei noastre, pentru socialism. Înalt exemplu de fidelitate față de marxism-leninism, tovarășul Gheorghiu-Dej a fost un eminent militant al mișcării comuniste și muncitorești internaționale, a luptat neobosit pentru prietenia și unitatea țărilor socialiste, pentru coeziunea partidelor comuniste, pentru cauza păcii și libertății popoarelor.

În uriașa sa activitate și-au găsit expresie trăsăturile cele mai nobile ale eroicei noastre clase muncitoare, care este mîndră de a fi plămădit în mijlocul ei, în focul luptei conduse de partid, un asemenea conducător.

Născut la 8 noiembrie 1901 la Bîrlad, într-o familie de muncitori, tovarășul Gheorghiu a început să muncească de la vîrsta de 11 ani ca ucenic în diferite ateliere și fabrici, calificîndu-se ca muncitor electrician. Sub influența valului revoluționar din Romînia de la sfîrșitul primului război mondial, însuflețit de ideile Marii Revoluții Socialiste din Octombrie, tovarășul Gheorghiu-Dej s-a înrolat din fragedă tinerețe în mișcarea muncitorească. El a participat, în rîndurile muncitorilor din Valea Trotușului, la greva generală din 1920, care a oglindit creșterea conștiinței de clasă, a capacității de luptă a proletariatului romîn și a evidențiat necesitatea istorică a înfrîngerii oportunismului, a făuririi partidului de tip nou, Partidul Comunist din Romînia.

În anii următori, tovarășul Gheorghiu-Dej ia parte la un șir de acțiuni muncitorești la Galați, fiind ales în conducerea sindicatului de la Atelierele C.F.R.

În 1930 el devine membru al Partidului Comunist, în rîndurile căruia avea să lupte pînă la ultima suflare.

În acei ani, cînd criza economică lovea greu masele muncitoare, activitatea partidului era paralizată de lupte fracționiste, care aduseseră partidul la un pas de lichidare. Refacerea unității partidului, orientarea activității sale spre întărirea legăturilor cu masele muncitoare și în primul rînd cu detașamentele de bază ale proletariatului au făcut posibilă organizarea unor mari acțiuni muncitorești, culminînd cu eroicele lupte din februarie 1933 — în a căror pregătire și desfășurare s-au afirmat cu putere marile calități politice și organizatorice de conducător revoluționar ale tovarășului Gheorghiu-Dej.

La Galați și apoi la Dej, unde fusese mutat disciplinar, ca și la București, Iași, Cluj, Pașcani și în alte localități, tovarășul Gheorghiu-Dej, dînd exemplu de felul cum trebuie muncit în mijlocul maselor, a depus o intensă activitate pentru realizarea unității de acțiune a muncitorilor ceferiști.

În 1932, la Conferința pe țară a muncitorilor feroviari, tovarășul Gheorghiu-Dej a fost ales secretar al Comitetului Central de acțiune care, sub îndrumarea Comitetului Central al Partidului Comunist, a organizat nemijlocit lupta ceferiștilor.

Tovarășul Gheorghiu-Dej și-a îndeplinit în mod strălucit sarcinile de răspundere încredințate de partid în organizarea acestor lupte, care au constituit o cotitură în istoria întregii noastre mișcări muncitorești, au demonstrat capacitatea clasei muncitoare de a acționa ca forță socială conducătoare a poporului muncitor în lupta de eliberare, au deschis o pagină nouă în viața partidului. Întărindu-și rîndurile cu cele mai bune, mai combative și revoluționare cadre proletare, partidul s-a legat mai strîns de masele oamenilor muncii.

Procesul intentat de reacțiune în 1933—1934 conducătorilor muncitorimii ceferiste a fost transformat de Partidul Comunist într-o tribună de demascare a regimului burghezo-moșieresc, a politicii antinaționale și antipopulare a claselor dominante. Din banca acuzaților în lanțuri a răsunat cu vigoare și curaj, prin glasul tovarășului Gheorghiu-Dej, chemarea înflăcărată, mobilizatoare a partidului adresată maselor muncitoare de a lupta cu hotărîre pentru o viață mai bună, împotriva robiei capitaliste, pentru apărarea suveranității și independenței naționale.

Condamnat la 12 ani muncă silnică, tovarășul Gheorghiu-Dej a fost deținut în diferite închisori — Jilava, Văcărești, Craiova, Ocnele Mari, Aiud, Doftana, Caransebeș și în lagărul de la Tg. Jiu.

Gratiile temnițelor, sîrma ghimpată a lagărelor n-au putut să-i izoleze de partid, de clasa muncitoare, de popor pe militanții revoluționari. Simțind în permanență sprijinul partidului, solidaritatea maselor muncitoare și a unor largi cercuri democratice, ei au păstrat legătura cu viața și activitatea partidului, au înfruntat cu fermitate și dîrzenie regimul de teroare și exterminare din închisori, pe care le-au transformat în școli de călire revoluționară. Prin munca politico-ideologică desfășurată de comuniștii din închisori, în frunte cu tovarășul Gheorghiu-Dej, s-au făurit cadre alese de militanți comuniști, caracterizate prin capacitatea de a organiza masele muncitoare, prin clarviziune politică și combativitate revoluționară, cadre care au avut ulterior un rol de excepțională însemnătate în conducerea de către partid a luptei pentru cucerirea puterii de către oamenii muncii și construirea socialismului.

Aprecierea acordată de partid activității desfășurate de tovarășul Gheorghiu-Dej și-a găsit expresia în cooptarea sa, în 1935, pe cînd se afla în închisoare, ca membru al C.C. al P.C.R.

În anii războiului, tovarășul Gheorghiu-Dej împreună cu ceilalți tovarăși din închisori și lagăre își manifestau încrederea nestrămutată în victoria împotriva fascismului, solidaritatea frățească cu popoarele Uniunii Sovietice. În strînsă legătură cu cadrele de bază din afară, ei și-au pus întreaga experiență, tot elanul revoluționar în slujba organizării luptei antihitleriste a poporului romîn.

Tovarășului Gheorghiu-Dej îi revine meritul principal în demascarea și lichidarea clicii de trădători și capitulanți, infiltrate în conducerea partidului; înlăturarea agenturii trădătoare a constituit una din condițiile esențiale pentru ca partidul să-și poată îndeplini rolul conducător în lupta de eliberare națională și socială a poporului romîn.

Activul revoluționar al partidului, în frunte cu tovarășul Gheorghiu-Dej, a elaborat linia strategică și tactică pentru răsturnarea dictaturii militaro-fasciste și întoarcerea armelor împotriva Germaniei hitleriste. Partidul a trecut la organizarea formațiunilor de luptă patriotice, la realizarea Frontului Unic Muncitoresc cu partidul social-democrat, la înfăptuirea unui larg sistem de alianțe cu diferite grupări politice și atragere în lupta antihitleristă a unor personalități însuflețite de sentimente patriotice, la desfășurarea unei vaste activități în rîndurile armatei.

În zilele hotărîtoare pentru pregătirea insurecției, C.C. al partidului a organizat evadarea din lagăr a tovarășului Gheorghiu-Dej și a altor cadre de bază ale partidului.

Organizată și condusă de partid, insurecția armată a deschis o eră nouă în istoria poporului romîn, a însemnat începutul revoluției populare. Romînia s-a alăturat coaliției antihitleriste. Armata romînă, în totalitatea ei, a luptat umăr la umăr cu Armata sovietică pînă la zdrobirea Germaniei hitleriste. Sîngele vărsat în comun a cimentat prietenia și alianța indestructibilă dintre poporul romîn și poporul sovietic în lupta pentru cauza păcii și socialismului.

Tovarășul Gheorghiu-Dej a dat o contribuție de cea mai mare importanță la elaborarea liniei politice și tactice a partidului în desfășurarea furtunoasă a marilor bătălii de clasă de după 23 August 1944, muncind cu nesecată energie pentru înfăptuirea sarcinilor stabilite de partid — mobilizarea tuturor forțelor în războiul antihitlerist, refacerea economiei naționale, democratizarea țării, făurirea alianței muncitorești-țărănești în focul luptei pentru reforma agrară, instaurarea puterii populare.

Ca reprezentant al partidului și clasei muncitoare în guvern, tovarășul Gheorghiu-Dej a preluat, în noiembrie 1944, conducerea Ministerului Comunicațiilor și Lucrărilor Publice, fiind primul muncitor ministru în istoria politică a Romîniei.

Sub conducerea partidului, clasa muncitoare organizată în sindicatele unice revoluționare, masele largi țărănești care luptau pentru pămînt, partidele și grupările reunite în frontul național democrat dădeau lovituri zdrobitoare cercurilor reacționare. Valul luptei revoluționare a măturat un șir de guverne cu majoritate reacționară și a impus la 6 Martie 1945 aducerea la putere a primului guvern din țara noastră în care clasa muncitoare avea rolul precumpănitor.

La Conferința Națională a Partidului Comunist din octombrie 1945, tovarășul Gheorghiu-Dej a prezentat Raportul Politic al Comitetului Central, care cuprindea un amplu program de luptă pentru întărirea puterii populare, reconstrucția țării și consolidarea independenței naționale. În acest program, de o largă perspectivă istorică, partidul, scrutînd departe în viitor, și-a exprimat concepția leninistă privitoare la construirea unei industrii puternice ca temelie a dezvoltării social-economice a Romîniei.

După Conferința Națională tovarășul Gheorghiu-Dej a fost ales secretar general al Partidului Comunist Romîn.

În calitate de ministru al Economiei Naționale și apoi al Industriei și Comerțului, ca președinte al Comisiei Ministeriale pentru redresarea economică, el a adus o contribuție esențială în lupta împotriva inflației și sabotajului economic al capitaliștilor, în pregătirea și înfăptuirea programului din iunie 1947 de stabilizare monetară și refacere a economiei naționale.

Abolirea monarhiei și proclamarea Republicii Populare Romîne au marcat cucerirea deplină a puterii de către clasa muncitoare în alianță cu masele largi ale țărănimii; misiunea de a realiza actul abdicării regelui, la 30 Decembrie 1947, i-a revenit, din însărcinarea partidului și guvernului și în numele tuturor forțelor democratice, tovarășului Gheorghe Gheorghiu-Dej, împreună cu doctorul Petru Groza.

Oamenii muncii, devenind singurii stăpîni ai țării, au pășit cu însuflețire, sub conducerea partidului, la construirea societății socialiste.

Tovarășul Gheorghe Gheorghiu-Dej a avut un rol deosebit în lupta partidului pentru realizarea unității politice și organizatorice a clasei muncitoare — înfăptuită la Congresul de unificare din februarie 1948 prin crearea Partidului Muncitoresc Romîn pe baza principiilor ideologice și organizatorice marxist-leniniste. Congresul l-a ales secretar general al Comitetului Central al Partidului Muncitoresc Romîn.

Prin istoricul act al naționalizării, pregătit de partid sub îndrumarea nemijlocită a tovarășului Gheorghiu-Dej, principalele mijloace de producție industrială au devenit bun al întregului popor și s-a creat o puternică temelie construcției socialiste în țara noastră.

Partidul a orientat cu nestrămutată perseverență dezvoltarea Romîniei în direcția transformării ei într-o țară industrială, cu o agricultură înaintată. Tovarășului Gheorghiu îi revin mari merite în elaborarea politicii de industrializare socialistă, ca pîrghie hotărîtoare a progresului rapid al țării, a valorificării resurselor ei și a dezvoltării tuturor ramurilor economiei în vederea creșterii continue a bunăstării celor ce muncesc — obiectivul fundamental al politicii partidului.

Călăuzit de teza marxist-leninistă că socialismul trebuie construit nu numai la orașe ci și la sate, partidul a pus la ordinea zilei rezolvarea celei mai complexe sarcini a construcției socialiste — transformarea socialistă a agriculturii. Întreaga muncă desfășurată în acest domeniu s-a întemeiat pe linia exprimată în numele partidului de tovarășul Gheorghiu-Dej la Plenara din martie 1949 a Comitetului Central. Viața a confirmat în mod strălucit această linie politică; înfăptuirea cu succes a cooperativizării agriculturii a deschis largi perspective dezvoltării intensive și multilaterale a producției agricole, a ridicat pe o treaptă mai înaltă alianța muncitorească-țărănească.

Întreaga activitate a Comitetului Central în frunte cu tovarășul Gheorghiu-Dej oglindește capacitatea de a aplica creator, la condițiile țării noastre, legile obiective, general-valabile, ale revoluției și construcției socialiste, de a desprinde cerințele specifice fiecărei etape istorice și de a îndrepta în direcția hotărîtoare eforturile partidului, ale poporului.

Aceste trăsături caracterizează munca efectuată de partid sub conducerea nemijlocită a tovarășului Gheorghiu pentru elaborarea planului de electrificare, a planurilor cincinale și a planului de șase ani, planuri a căror realizare, prin eforturile însuflețite ale întregului popor, a asigurat introducerea largă a tehnicii noi, dezvoltarea proporțională, armonioasă și mereu ascendentă a economiei naționale.

Îndeplinind cele mai înalte funcții de partid și de stat — președinte al Consiliului de Miniștri din 1952 pînă în 1955, prim-secretar al Comitetului Central al P.M.R. și președinte al Consiliului de Stat pînă în ultima clipă a vieții sale — tovarășul Gheorghe Gheorghiu-Dej avea un contact larg și direct cu poporul, studia cu deosebită luare aminte experiența maselor, manifesta o nemărginită încredere în puterea de creație a poporului — făuritorul istoriei și al tuturor marilor realizări ale Romîniei socialiste.

Exemplu de simplitate și modestie, el avea un neasemuit dar de a-și apropia oamenii, de a-i însuflеți și a-i antrena la lupta pentru înfăptuirea sarcinilor trasate de partid; oamenii muncii păstrează neștearsă amintirea întîlnirilor cu tovarășul Gheorghiu, a sfaturilor sale de tovarăș și prieten care le vorbea în același grai al inimii.

Tovarășul Gheorghiu exprima cu deosebită căldură grija permanentă a partidului pentru educarea tineretului, nădejdea de mîine a țării, pentru promovarea femeilor în munci de răspundere în economie, în instituții de stat și în organizațiile

obștești. El manifesta o neslăbită preocupare pentru satisfacerea setei de cultură și îmbogățirea vieții spirituale a poporului, pentru avîntul continuu al învățămîntului, acorda o mare atenție activității creatoare a intelectualilor, a oamenilor de știință, artă și cultură, cărora le împărtășea înalta prețuire a partidului pentru valoroasa lor contribuție la propășirea patriei.

În fruntea partidului, tovarășul Gheorghiu are merite deosebite în rezolvarea marxist-leninistă a problemei naționale în țara noastră, prin care au fost asigurate deplina egalitate în drepturi a tuturor oamenilor muncii și cimentarea prieteniei de nezdruncinat dintre poporul romîn și minoritățile naționale.

Timp de peste trei decenii, tovarășul Gheorghiu-Dej a adus o mare contribuție la călirea ideologică și organizatorică a partidului nostru. Minunat conducător de tip leninist, el a militat pentru întărirea partidului ca detașament combativ de avangardă al clasei muncitoare, strîns legat de mase, sînge din sîngele poporului, forța conducătoare în opera de construire a socialismului.

Partidul nostru s-a călit, a realizat o unitate și o coeziune fără precedent printr-o luptă intransigentă împotriva oricăror abateri de la ideologia și politica sa marxist-leninistă, împotriva elementelor antipartinice, fracționiste, oportuniste. În această luptă tovarășul Gheorghiu-Dej, cu înalta sa conștiință partinică și perspicacitate politică, cu ascuțitul său spirit de clasă, a avut un rol de frunte. Partidul Muncitoresc Romîn, strîns unit în jurul Comitetului său Central, este astăzi mai puternic decît oricînd.

Este pilduitoare pentru noi preocuparea neabătută a tovarășului Gheorghiu-Dej pentru întărirea continuă a rolului conducător al partidului în toate domeniile activității social-economice, pentru aplicarea neștirbită a normelor de muncă leniniste. În viața partidului, în activitatea conducerii sale s-a înrădăcinat principiul muncii colective, toate hotărîrile și măsurile conducerii partidului fiind rodul activității și gîndirii colective ale Comitetului Central, Biroului său Politic.

Tovarășul Gheorghiu a depus o vastă activitate pentru sintetizarea experienței acumulate de partid în conducerea revoluției și construcției socialiste, pentru însușirea acestei experiențe de către membrii partidului, în vederea înarmării lor teoretice.

Patriot și internaționalist înflăcărat, tovarășul Gheorghiu-Dej a fost un strălucit exponent al politicii consecvente a partidului și statului nostru de prietenie și alianță frățească cu țările socialiste, de solidaritate cu lupta clasei muncitoare și a forțelor democratice de pretutindeni, cu mișcarea de eliberare națională a popoarelor, pentru unitatea tuturor forțelor progresului social. Exprimînd, cu energia și tenacitatea ce l-au caracterizat întotdeauna, poziția Partidului Muncitoresc Romîn, el a militat pentru unitatea țărilor socialiste, pentru coeziunea marii armate internaționale a comuniștilor, avînd convingerea că nu există îndatorire internațională mai înaltă decît aceea de a contribui la salvgardarea și întărirea acestei unități — chezășia victoriei cauzei socialismului în întreaga lume.

Sub conducerea Comitetului Central în frunte cu tovarășul Gheorghiu, partidul nostru a depus eforturi neprecupețite pentru promovarea și stricta aplicare în relațiile dintre partidele comuniste și dintre țările socialiste a normelor marxist-leniniste — ca cerință vitală pentru asigurarea și întărirea unității și coeziunii lor, pentru creșterea forței de atracție a ideilor socialismului în lume. Linia partidului în problemele vieții internaționale și ale mișcării comuniste mondiale, exprimată în Declarația plenarei lărgite din aprilie 1964 a C.C. al P.M.R., este urmată cu perseverență nestrămutată de întregul partid.

Eminent om de stat, tovarășul Gheorghiu-Dej a desfășurat o vastă activitate în elaborarea politicii externe a Republicii Populare Romîne, politică de consolidare a păcii, de luptă împotriva politicii agresive a cercurilor imperialiste, împotriva colonialismului, pentru sprijinirea dreptului popoarelor de a dispune singure de soarta lor, pentru dezvoltarea colaborării internaționale pe baza principiilor coexistenței pașnice a statelor cu orînduiri social-politice diferite.

Țara noastră așază ca temelie de neclintit a relațiilor sale internaționale respectarea egalității, suveranității și independenței popoarelor, neamestecul în treburile lor interne, pronunțîndu-se pentru stricta respectare și promovarea acestor principii pe arena internațională, în interesul colaborării și apropierii între popoare.

Toate succesele în domeniul politicii interne și internaționale ale Republicii Populare Romîne, toate realizările obținute în aceste decenii sînt strîns legate de activitatea desfășurată în fruntea Comitetului Central al partidului de tovarășul Gheorghiu-Dej.

Măsura operei titanice înfăptuite de popor sub conducerea partidului o dă deosebirea dintre tabloul întunecat al Romîniei de acum două decenii și înfățișarea de astăzi a țării, în care poporul romîn, liber de orice exploatare, stăpîn al destinelor sale, își făurește o viață fericită.

Scumpul nostru tovarăș Dej a închis ochii pentru vecie cu conștiința datoriei împlinite ; el a putut vedea triumful idealurilor cărora și-a dăruit viața, victoria deplină a socialismului în țara noastră, mersul rapid al Romîniei pe calea progresului economic și cultural.

În ultimele sale cuvinte adresate țării, prin scrisoarea trimisă recentei sesiuni a Marii Adunări Naționale, el își exprima convingerea îndreptățită că țara noastră va păși mai departe, neabătut, pe această cale ; cu nezdruncinată încredere, el arăta că înaintea Romîniei socialiste sînt deschise perspectivele unui viitor strălucit — viitor care stă în mîinile harnice și încercate ale poporului.

Comitetul Central al Partidului Muncitoresc Romîn, tovarășii de muncă și de luptă ai marelui dispărut își iau legămîntul solemn să întărească necontenit unitatea partidului și a conducerii sale, să continue neabătut linia generală, internă și internațională, a partidului, să nu-și cruțe forțele pentru a duce mereu înainte opera de construire a socialismului și comunismului, de înflorire a patriei și ridicare a bunăstării poporului — operă măreață căreia i-a consacrat întreaga viață tovarășul Gheorghiu-Dej.

Marea durere care ne îndoliază tuturor inima unește și mai strîns poporul în jurul partidului. Clasa muncitoare, țărănimea, intelectualitatea, toți oamenii muncii își înzecesc eforturile pentru a obține noi victorii, spre binele și prosperitatea patriei noastre socialiste.

Adio, scump prieten și tovarăș de luptă !

Numele tău va rămîne veșnic viu în inima partidului, în inima clasei muncitoare, a poporului romîn !

Comitetul Central

al Partidului Muncitoresc Romîn

MÚSZAKI 1883

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR DOKUMENTÁCIÓS OSZTÁLY 1983

REVISTA DE CHIMIE

Cuprins

V. HOFFMAN, I. CRISTEA, I. HALMAGY, E. APOSTOL 125—133 Recuperarea căldurii sensibile a gazelor de reacţie la fabricarea acetilenei

GH. FRUNZĂ, S. MATACHE 134—138 Obţinerea acrilonitrilului pur pentru fabricarea fibrelor sintetice

C. I. GEORGESCU 139—143 Reducerea continuă, prin proiectare, a costului maşinilor şi utilajelor

L. STRAT şi M. VOICULESCU 144—148 Studiu comparativ privind rezistenţa în climat natural a emailurilor pe bază de răşini alchidice şi epoxidice

L. MĂZĂREANU şi A. CORNILESCU 149—152 Echilibrul lichid-lichid al sistemului dimetilformamidă-clorură de metilen-apă

E. PALTIN şi F. BIAZZI 153—158 Amide ca produse auxiliare în fabricarea materialelor plastice. I. Sinteza amidelor din reacţia dintre acizi graşi şi uree

GR. STĂNESCU şi V. BOZGAN 159—161 Spectrele de absorbţie în infraroşu ale sulfatului de calciu rezultat la prepararea acidului fosforic

I. MERCEA 162—163 Analiză simplă pentru cîteva soluţii apoase marcate cu deuteriu

SEB. APOSTOLACHE 164 Nomogramă pentru calculul randamentului la coloanele şi filtrele de bicarbonat din industria sodei amoniacale

D. CEAUŞESCU 165 O micrometodă rapidă, volumetrică, pentru determinarea bioxidului de sulf în aer

W. H. UNTERMAN, M. BUDĂI-ALBU, A. IDEL şi M. RUSAN 166—167 Observaţii asupra penicilinei G recuperate din apele reziduale

SCURTE COMUNICĂRI

B. CALMANOVICI şi D. COSTIAN 168 Determinarea gradului de nitrare a copolimerilor stiren-divinilbenzen, cu ajutorul spectrofotometriei de absorbţie în UV

H. BERAL, I. CALAFETEANU, E. DUMITRESCU, şi P. GRINŢESCU 169 Determinarea cantitativă a 7-cloro-2-metilamino-5-fenil-3H-1, 4-benzodiazepin-4-oxidului din drajeuri de librium

CRONICĂ

169—170

PROTECŢIA MUNCII

171

DOCUMENTARE

171—184

INFORMAŢII ECONOMICE

184—185

CĂRŢI NOI

186

COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. I. Moldovan, redactor responsabil, ing. Edith Beral, prof. dr. ing. E. Bratu, membru corespondent al Academiei R.P.R., Laureat al Premiului de Stat, ing. A. Diaconescu, acad. prof. dr. C. Drăgulescu, ing. D. Goidea, acad. prof. dr. ing. C.D. Neniţescu, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. I. V. Nicolescu, acad. prof. dr. ing. Cr. Simionescu, Laureat al Premiului de Stat, ing. Th. Sorin, ing. I. Velea, prof. dr. ing. M. Zapan.

Fotografia de pe coperta I reprezintă un aspect de la Combinatul chimic-Făgăraş.

Our front cover shows a view of the Chemical Work-Făgăraş.

Фотоснимок на первой обложке: химический Комбинат-Фэгэраш

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

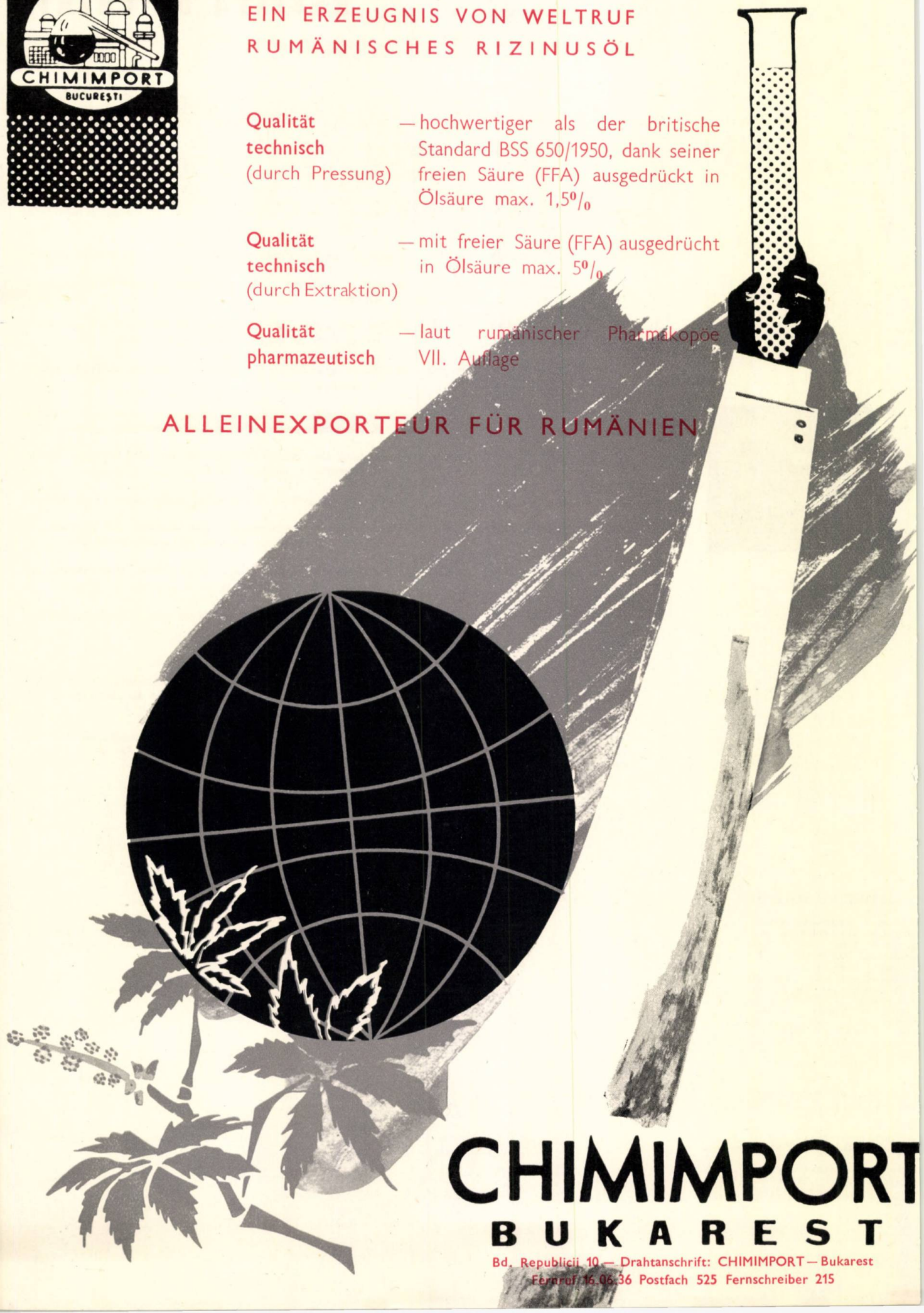
EIN ERZEUGNIS VON WELTRUF
RUMÄNISCHES RIZINUSÖL

Qualität technisch (durch Pressung) — hochwertiger als der britische Standard BSS 650/1950, dank seiner freien Säure (FFA) ausgedrückt in Ölsäure max. 1,5%

Qualität technisch (durch Extraktion) — mit freier Säure (FFA) ausgedrücht in Ölsäure max. 5%

Qualität pharmazeutisch — laut rumänischer Pharmakopöe VII. Auflage

ALLEINEXPORTEUR FÜR RUMÄNIEN



CHIMIMPORT
BUKAREST

Bd. Republicii 10 — Drahtanschrift: CHIMIMPORT — Bukarest
Fernruf 16.06.36 Postfach 525 Fernschreiber 215

Contents

V. HOFFMAN, I. CRISTEA, I. HALMAGY and E. APOSTOL,

The recovery of the sensible heat of reaction gases in acetylene fabrication..... 125

GH. FRUNZĂ and S. MATACHE,

The obtention of pure acrylonitrile for manufacturing synthetic fibres 134

C. I. GEORGESCU,

The continuous reduction of machine and equipment costs by designing means 139

L. STRAT and M. VOICULESCU,

A comparative study concerning the resistance of enamels based on alkyd and epoxyd resins under natural climate conditions 144

L. MĂZĂREANU and A. CORNILESCU,

The liquid-liquid equilibrium of the dimethylformamide—methylene chloride—water system 149

E. PALTIN and F. BIAZZI,

Amides as auxiliary products in manufacturing plastic materials. I. The synthesis of amides from the reaction between fat acids and urea 153

GR. STĂNESCU and V. BOZGAN,

The infrared absorption spectra of calcium sulphate resulted from the preparation of phosphoric acid 159

I. MERCEA,

A simple analysis for some deuterium-labelled aqueous solutions 162

SEB. APOSTOLACHE,

A nomogram for calculating the yield in the bicarbonate columns and filters of the ammoniacal soda industry 164

D. CEAUȘESCU,

A rapid volumetric micromethod for the determination of sulphur dioxide in air 165

W. H. UNTERMAN, M. BUDĂI-ALBU, A. IDEL and M. RUSAN,

Some observations concerning the G-penicillin recovery from residual waters 166

BRIEF NEWS

B. CALMANOVICI and D. COSTIAN,

Determining the nitration degree of the styrene-divinylbenzene copolymers by means of the U.V. absorption spectrophotometry 168

H. BERAL, I. CALAFETEANU, E. DUMITRESCU and P. GRINȚESCU,

The quantitative determinatoin of 7-chloro-2-methylamino-5-phenil-3H-1,4-benzodiazepin-4 oxide from the librium pills 169

CHRONICLE 169
LABOUR PROTECTION 171
DOCUMENTATION 171
ECONOMIC NEWS 184
NEW BOOKS 186

V. Hoffman, I. Cristea, I. Halmagy and E. Apostol: **The recovery of the sensible heat of reaction gases in acetylene fabrication.**

A description is given of the ways of obtaining acetylene from natural gases by electric arc cracking and by partial oxidation.

The problems connected with the best possible utilization of the energy consumed by applying these techniques are analysed. One of the ways of partially recovering the energy which is otherwise lost when applying the methods described in the classical form is to inject a certain quantity of liquid hydrocarbons into the hot cracked gases.

The additional cracking of such gases allows to recover a part of the sensible heat from the gases and to obtain ethylene and an increased quantity of acetylene.

The application of this method is suggested mainly in the case of the electrothermical methane cracking for which some experimental data obtained in a semi-industrial installation of the R.P.R. are available.

Rev. Chim. **16**, 3, p. 125
D. C. 661.715.314.2:662.99

Gh. Frunză and S. Matache: **The obtention of pure acrylonitrile for manufacturing synthetic fibres.**

The article contains a general characterization of the purification principle as applied in most of the existing plants and describes a new, simplified, purification technique of the monomer obtained by the direct method from acetylene and hydrocyanic acid.

Some experimental data are presented as well as the works carried out by the authors according to a R.P.R. patent.

Rev. Chim. **16**, 3, p. 134
D. C. 547.339.21.1.05:678.745

C. I. Georgescu: **The continuous reduction of machine and equipment costs by designing means.**

The author explains the conclusions of his own designing experience concerning the ways of cutting down the costs of machines and equipment by designing means.

This cut down is due to the reduction of designing costs and to the savings achieved during the construction of the respective machine or equipment as a result of the judicious constructive solutions provided by the design, the manufacturing technology, adequate dimensioning, the construction materials adopted, etc.

Rev. Chim. **16**, 3, p. 139
D. C. 620.05.001.13

L. Măzăreanu and A. Cornilescu: **The liquid-liquid equilibrium of the dimethylformamide—methylene chloride—water system.**

Some equilibrium data concerning the ternary liquid system dimethylformamide—methylene chloride—water at 25°C are given. The Hand correlation for the studied system is presented and the critical solubility point determined.

Rev. Chim. **16**, 3, p. 149
D. C. 541.123.3

E. Paltin and F. Biazzi: **Amides as auxiliary products in manufacturing plastic materials. I. The synthesis of amides from the reaction between fat acids and urea.**

After emphasizing the growing importance of amides in different fields of the chemical industry, the authors present some amide preparation methods and a synthesis study describing a more recent technique based on urea.

The investigation follows the reaction mechanism being however based in its first part on the obtention of some suitable products as antiblock agents in the synthetic polymer processing industry.

Rev. Chim. **16**, 3, p. 153
D. C. 547.281.1

Gr. Stănescu and V. Bozgan: **The infrared absorption spectra of the calcium sulphate resulted from the preparation of phosphoric acid.**

The methods based on infrared absorption spectra have allowed to accurately establish the composition of the calcium sulphate precipitate obtained from the preparation of phosphoric acid. This fact has been used to establish the reaction time required by the formation of gypsum as stable form within the technological process involved by the preparation of phosphoric acid from Vietnamese phosphorites.

Rev. Chim. **16**, 3, p. 159
D. C. 661.842.532:545.828:661.634

W. H. Unterman, M. Budăi-Albu, A. Idel and M. Rusan: **Some observations concerning the G-penicillin recovery from residual waters.**

The G-penicillin recovered by means of *N*,*N*-dibenzilethylenediamine salt from the mother liquors after the precipitation of the final product, contains foreign penicillins as well as decomposition products. Due to the foreign penicillins present, the product is not time-stable. On analysing the purity of these samples by spectrophotometry it is suggested to measure not only the absorption at 263 and 280 mμ, but also the absorption at 322 mμ in order to disclose the presence of degradation products. Paper chromatography is also required for revealing the eventual presence of foreign penicillins. The re-crystallization of the G-penicillin resulted from recoveries allows to obtain a suitable, time-stable product, free from foreign penicillins.

Dev. Chim. **16**, 3, p. 166
R.C. 615. 779. 932. 004. 8

Содержание

В. ГОФФМАН, И. КРИСТЯ, И. ХАЛМАГИ и Е. АПОСТОЛ,
Возврат чувствительного тепла реактивных газов при производстве ацетилена 125

Г. ФРУНЗЭ и Ф. МАТАКЕ,
Получение чистого акрилонитрила для производства синтетических волокон 134

К. И. ЖЕОРЖЕСКУ,
Дальнейшее снижение стоимости машин и оборудования путем проектирования 139

Л. СТРАТ и М. ВОЙКУЛЕСКУ,
Сравнительное исследование сопротивления эмалей на основе алкидных и эпоксидных смол в условиях естественного климата 144

Л. МЭЗЭРЯНУ и А. КОРНИЛЕСКУ,
Равновесие жидкость-жидкость системы диметилформамид — хлористый метилен — вода 149

Е. ПАЛТИН и Ф. БИАЗЗИ,
Амиды в качестве подсобных продуктов в производстве пластмасс. I. Синтез амидов реакцией между жирными кислотами и мочевиной 153

Г. СТЭНЕСКУ и В. БОЗГАН,
Инфракрасные абсорбционные спектры сульфата кальция, получаемого при приготовлении фосфорной кислоты 159

И. МЕРЧА,
Несложный анализ ряда водных растворов, меченых дейтерием 162

С. АПОСТОЛАКЕ,
Номограмма для расчета производительности бикарбонатных колонн и фильтров в производстве аммиакальной соды 164

Д. ЧАУШЕСКУ,
Скоростной волюметрический микрометод определения двуокиси серы в воздухе 165

В. Х. УНТЕРМАН, М. БУДАЙ-АЛБУ, А. ИДЕЛЬ и М. РУСАН
Замечания относительно пенициллина G, рекуперированного из сбросовых вод 166

КРАТКИЕ СООБЩЕИНЯ

Б. КАЛМАНОВИЧ и Д. КОСТЬЯН,
Определение степени нитрирования стирол-дивинилбензольных сополимеров с помощью абсорбционной ультрафиолетовой спектрофотометрии 168

Х. БЕРАЛ, И. КАЛАФЕТЯНУ, Е. ДУМИТРЕСКУ и П. ГРИНЦЕСКУ,
Количественное определение 7-хлоро-2-метиламино-5-фенил-3Н-1,4-бензодиазапин-4-окиси в драже либриум 169

ХРОНИКА 169
ОХРАНА ТРУДА 171
ДОКУМЕНТАЦИЯ 171
ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИИ 184
НОВЫЕ КНИГИ 186

В. Гоффман, И. Кристя, И. Халмаги и Е. Апостол: **Возврат чувствительного тепла реактивных газов при производстве ацетилена.**

В статье рассматриваются способы получения ацетилена из природного газа крекингом в электрической дуге и частичным окислением.
Анализируются вопросы, связанные с наиболее эффективным использованием энергии, затрачиваемой при применении этих способов. Одной из возможностей частичного возврата энергии, теряемой при применении рассматриваемых классических способов, является нагнетание в горячие крекинговые газы известного количества жидких углеводородов.
В результате их дополнительного крекинга, часть чувствительного тепла рекуперируется из газов: таким образом получаются этилен и повышенное количество ацетилена.
Применение метода целесообразно главным образом при электротермическом крекинге метана, — область, в связи с которой имеются экспериментальные данные, полученные в Румынии на полупромышленной установке.

Rev. Chim. **16**, 3, p. 125
Д.К. 661.715.314.2:662.99

Г. Фрунзэ и Ф. Матаке: **Получение чистого акрилонитрила для производства синтетических волокон.**

В статье дается общая характеристика принципа очистки осуществляемой на большинстве существующих в настоящее время установок, а также приводится новый упрощенный метод очистки мономера, получаемого непосредственным методом из ацетилена и синильной кислоты. Приводятся экспериментальные данные и проведенные авторами работы, сущность которых изложена в румынском патенте № 42552 за 1964 г.

Rev. Chim. **16**, 3, p. 134
Д.К. 547.339.21.1.05:678.745

К. И. Жеоржеску: **Дальнейшее снижение стоимости машин и оборудования путем проектирования.**

Автор развивает заключения основанные на личном опыте в области проектирования применительно к дальнейшему снижению — посредством проектирования — стоимости машин и оборудования.
Это снижение является следствием снижения стоимости проекта, как такового, той или иной машины или оборудования, а также снижения стоимости физического заводского изготовления данной машины или оборудования, в результате предложенных проектом конструктивных решений, надлежащей технологии изготовления, правильного расчета применяемых для конструкции материалов и др.

Rev. Chim. **16**, 3, p. 139
Д.К. 620.05.001.13

Л. Мэзэряну и А. Корнилеску: **Равновесие жидкость-жидкость системы диметилформамид — хлористый метилен — вода.**

В статье приводятся данные относительно равновесия жидкой тройничной системы диметилформамид — хлористый метилен — вода при 25°С. Далее рассматривается уравнение Ханда для данной системы и определяется критическая точка растворимости.

Rev. Chim. **16**, 3, p. 149
Д.К. 541.123.3

Е. Палтин и Ф. Биаззи: **Амиды в качестве подсобных продуктов в производстве пластмасс. I. Синтез амидов реакцией между жирными кислотами и мочевиной.**

В статье подчеркивается существенное значение, приобретаемое амидами в различных областях химической промышленности. Описываются методы приготовления амидов и приводится обобщающее изучение на основе одного из новейших методов с применением мочевины. Несмотря на то, что в работе рассматривается механизм реакции, в первой части статьи основной упор ставится на получение ряда продуктов, в том числе антиблоковых агентов для переработки синтетических полимеров.

Rev. Chim. **16**, 3, p. 153
Д.К. 547.281.1

Г. Стэнеску и В. Бозган: **Инфракрасные абсорбционные спектры сульфата кальция, получаемого при приготовлении фосфорной кислоты.**

В результате использования инфракрасных абсорбционных спектральных методов удалось точно установить состав осадка сульфата кальция, полученного при приготовлении фосфорной кислоты. Это обстоятельство было использовано для уточнения продолжительности реакции, необходимой для образования гипса в стабильной форме при технологическом процессе приготовления фосфорной кислоты из вьетнамских фосфоритов.

Rev. Chim. **16**, 3, p. 159
Д.К 661.842.532:545.828:661.634

В. Х. Унтерман, М. Будай-Албу, А. Идель и М. Русан: **Замечания относительно пенициллина G, рекуперированного из сбросовых вод.**

Пенициллин G, рекуперированный с помощью соли N,N' — дибензилэтилендиамина из материнских растворов остающихся после осаждения конечного продукта содержит инородные пенициллины, а также продукты разложения. Благодаря наличию инородных пенициллинов, продукт не является устойчивым по времени. При анализе чистоты этих образцов посредством спектрофотометрии, наряду с измерением абсорбции при 263 и 280 мμ, рекомендуется измерять также абсорбцию при 322 мμ, в целях выявления продуктов разрушения. Кроме того представляется необходимым хроматографирование на бумаге, для выявления возможного наличия инородных пенициллинов. Перекристаллизация пенициллина G, получаемого в результате рекуперации, позволяет получить соответствующий продукт, устойчивый во времени и не содержащий инородных пенициллинов.

Rev. Chim. **16**, 3, p. 166
Д.К. 615.779.932.004.8

Inhalt

V. HOFFMAN, I. CRISTEA, I. HALMAGY und E. APOSTOL,

Die Verwertung der fühlbaren Wärme der Reaktionsgase bei der Herstellung von Acetylen..... 125

GH. FRUNZĂ und S. MATACHE,

Die Herstellung von reinem Acrylonitryl für die Erzeugung von chemischen Fasern 134

C. I. GEORGESCU,

Die stetige Verringerung des Kostenpreises von Maschinen und Ausrüstungen durch Projektlösungen 139

L. STRAT und M. VOICULESCU,

Vergleichsstudium über die Festigkeit der Emails auf Alkyd- und Epoxyd-Basis im natürlichen Klima 144

L. MĂZĂREANU und A. CORNILESCU,

Das Gleichgewicht flüssig-flüssig im System Dimethylformamid — Methylenchlorid — Wasser 149

E. PALTIN und F. BIAZZI,

Die Amiden als Hilfsmittel bei der Kunststoffherstellung. I. Die Synthese von Amiden aus Fettsäuren und Harnstoff.. 153

GR. STĂNESCU und V. BOZGAN,

Die IR-Absorptionsspektren des bei der Phosphorsäure-Herstellung anfallenden Calciumsulfats 159

I. MERCEA

Die einfache Bestimmung von einigen wässerigen, mit Deuterium markierten Lösungen 162

SEB. APOSTOLACHE,

Nomogramm für die Berechnung der Ausbeute in den Kolonnen und Filtern für Bicarbonat in der Ammoniak-Sodaindustrie 164

D. CEAUŞESCU,

Eine volumetrische Schnellmikromethode zur Bestimmung von Schwefeldioxid in der Luft 165

W. H. UNTERMAN, M. BUDĂI-ALBU, A. IDEL und M. RUSAN,

Bemerkungen über aus Abwasser rückgewonnenes Penicillin G..... 166

KURZREFERATE

B. CALMANOVICI und D. COSTIAN,

Die Bestimmung des Nitrierungsgrades der Styrol-Divinylbenzolmischpolymerisate mit Hilfe der UV-Absorptionsspektrophotometrie 168

H. BERAL, I. CALAFETEANU, E. DUMITRESCU und P. GRINŢESCU,

Die quantitative Bestimmung des 7-Chloro-2-methylamino-5-phenyl-3H-1,4-benzodiazepin-4-oxyds in Librium Tabletten 169

CHRONIK 169
ARBEITSSCHUTZ..... 171
DOKUMENTIERUNG 171
WIRTSCHAFTLICHE INFORMATIONEN 184
NEUE BÜCHER 186

V. Hoffman, I. Cristea, I. Halmagy und E. Apostol: **Die Verwertung der fühlbaren Wärme der Reaktionsgase bei der Herstellung von Acetylen.**

Im Artikel wird das Problem einer wirksamen Verwertung der bei den Herstellungsverfahren von Acetylen aus Erdgas-Spalten im elektrischen Bogen und partielle Oxydation – verbrauchten Energie, erörtert.

Eine der Möglichkeiten für die teilweise Rückgewinnung der bei der klassischen Durchführung der obengenannten Verfahren vorkommenden Energieverluste beruht auf die Einspritzung von flüssigen Kohlenwasserstoffen in die heissen Spaltgase. Durch das zusätzliche Cracken der ersteren, kann ein Teil der fühlbaren Wärme der Gase nutzbar gemacht werden. Man erhält auf diese Weise Ähylen und eine erhöhte Menge von Acetylen.

Die Methode ist besonders für die elektrothermische Spaltung des Methangases geeignet, wo Versuchsangaben einer in der R.V.R. errichteten halbtechnischen Anlage verfügbar sind.

Rev. Chim. **16**, 3, S. 125
D. K. 661.715.314.2:662.99

Gh. Frunză und S. Matache: **Die Herstellung von reinem Acrylonitryl für die Erzeugung von chemischen Fasern.**

Die Verfasser geben eine allgemeine Beschreibung des Reinigungsprinzips in den vorhandenen Anlagen, sowie eines neuen, vereinfachten Verfahrens zur Reinigung des durch direkte Synthese aus Acetylen und Blausäure hergestellten Monomeren.

Es werden die Versuchsangaben und Forschungsarbeiten der Verfasser auf Grund des patentierten Verfahrens dargelegt.

Rev. Chim. **16**, 3, S. 134
D. K. 547.339.21.1.05:678.745

C. I. Georgescu: **Die stetige Verringerung des Kostenpreises von Maschinen und Ausrüstungen durch Projektlösungen.**

Der Verfasser legt die Schlussfolgerungen seiner persönlichen Erfahrung in Bezug auf die stetige Verringerung des Kostenpreises der Maschinen und Ausrüstungen durch Projektlösungen, dar.

Die Verringerung beruht auf die Kostenpreissenkung des eingentlichen Projektes der Maschine oder Ausrüstung, sowie der Erzeugungskosten durch bautechnische Lösungen im Projekt, ausführungstechnologische Angaben, rationelle Bemessung, passende Werkstoffauswahl u.s.w.

Rev. Chim. **16**, 3, S. 139
D. K. 620.05.001.13

L. Măzăreanu und A. Cornilescu: **Das Gleichgewicht flüssig-flüssig im System Dimethylformamid—Methylenchlorid—Wasser.**

Im Artikel werden Angaben für die Gleichgewichtsbedingungen im flüssigen Dreikomponenten-System Dimethylformamid—Methylenchlorid—Wasser bei 25°C dargelegt. Anschliessend wird die Beziehung von Hand für das untersuchte System erläutert und der kritische Löslichkeitspunkt ermittelt.

Rev. Chim. **16**, 3, S. 149
D. K. 541.123.3

E. Paltin und F. Biazzi: **Die Amiden als Hilfsmittel bei der Kunststoffherstellung. I. Die Synthese von Amiden aus Fettsäuren und Harnstoff.**

Die Verfasser legen die Herstellungsmethoden von Amiden mit besonderem Hinweis auf ein neueres Verfahren mit Harnstoff dar.

Das Studium befasst sich mit dem Reaktionsmechanismus und bezweckt die Erzeugung von Antiblockmitteln für die Industrie der Verarbeitung von synthetischen Polymeren.

Rev. Chim. **16**, 3, S. 153
D. K. 547.281.1

Gr. Stănescu und V. Bozgan: **Die IR-Absorptionsspektren des bei der Phosphorsäure-Herstellung anfallenden Calciumsulfats.**

Durch Anwendung der IR-Absorptionsspektren konnte die genaue Zusammensetzung des während der Phosphorsäureherstellung gefällten Calciumsulfats bestimmt werden.

Es war möglich auf diese Art die Reaktionsdauer für die Gipsbildung als stabile Form im technologischen Prozess der Phosphorsäure-Erzeugung aus Vietnam-Phosphoriten festzustellen.

Rev. Chim. **16**, 3, S. 159
D. K. 661.842.532:545.828:661.634

W. H. Unterman, M. Budăi-Albu, A. Idel uud M. Rusan: **Bemerkungen über aus Abwasser rückgewonnenes Penicillin G.**

Das mittels von *N,N'*-Dibenzyläthylendiaminsalz rückgewonnene Penicillin G aus den Rückstand-Mutterlösungen bei der Fällung des Endproduktes, enthält fremde Penicilline und Zersetzungsprodukte. Der Gehalt an fremden Penicillinen ist für die Instabilität des Produktes verantwortlich.

Bei der Reinheitsbestimmung dieser Proben durch Spektrophotometrie soll ausser der Absorption bei 263 mμ und 280 mμ auch die Absorption bei 322 mμ gemessen werden um die Zersetzungsprodukte fassen zu können. Die eventuelle Gegenwart von fremden Penicillinen kann papierchromatographisch nachgewiesen werden. Durch Rekristallisierung des aus Rückständen gewonnenen Penicillins G kann ein stabiles Produkt, frei von fremden Penicillinen erzeugt werden.

Rev. Chim. **16**, 3, S. 166
D.K. 615. 779. 932. 004. 8

Sommaire

V. HOFFMAN, I. CRISTEA, I. HALMAGY et E. APOSTOL,
Récupération de la chaleur sensible des gaz de réaction dans la fabrication de l'acétylène 125

GH. FRUNZĂ et S. MATACHE,
Obtention du nitrile acrylique pur pour la fabrication des fibres synthétiques.. 134

C. I. GEORGESCO,
Réduction continuelle dans l'élaboration du projet, du prix de revient des machines et de l'outillage..... 139

L. STRAT et M. VOICULESCO,
Etude comparative sur la résistance, en climat naturel, des vernis à base de résines alkydes et epoxydes..... 144

L. MĂZĂREANU et A. CORNILESCO,
Equilibre liquide-liquide du système dimethylformamide — chlorure de méthylène — eau 149

E. PALTIN et F. BIAZZI,
Les amides comme produits auxiliaires dans la fabrication des matières plastiques. I. Synthèse des amides par réaction entre les acides gras et l'urée..... 153

GR. STANESCO et V. BOZGAN,
Les spectres d'absorption dans l'infrarouge du sulfate de calcium résultant de la préparation de l'acide phosphorique.. 159

I. MERCEA,
Analyse simple de quelques solutions aqueuses marquées au deutérium..... 162

SEB. APOSTOLACHE,
Nomogramme pour le calcul du rendement pour les colonnes et les filtres de bicarbonate dans l'industrie de la soude ammoniacale 164

D. CEAUŞESCO,
Microméthode voiumétrique rapide sur le dosage du bioxide de soufre dans l'air 165

W. H. UNTERMAN, M. BUDĂI- ALBU, A. IDEL, et M. RUSAN
Observations sur la pénicilline G récupérée des eaux résiduaires 166

BRÈVES COMMUNICATIONS

B. CALMANOVICI et D. COSTIAN,
Détermination du degré de nitration des copolymères styrène-divinyl-benzène à l'aide de la spectrophotométrie d'absorption U.V. 168

H. BERAL, I. CALAFETEANU, E. DUMITRESCO et P. GRINTZESCO,
Dosage quantitatif du 7-chloro-2-méthylamino-5-phényl-3H-1,4-benzodiazepine-4-oxyde des dragées de librium..... 169

CHRONIQUE 169
SÉCURITÉ DU TRAVAIL 171
DOCUMENTATION 171
INFORMATIONS ÉCONOMIQUES 184
LIVRES NOUVEAUX 186

V. Hoffman, I. Cristea, I. Halmagy et E. Apostol: **Récupération de la chaleur sensible des gaz de réaction dans la fabrication de l'acétylène.**

L'article présente les procédés d'obtention de l'acétylène à partir des gaz naturels par cracking à l'arc électrique et par oxydation partielle.
On analyse les problèmes qui se posent pour valoriser au mieux l'énergie dépensée lors de l'application de ces procédés. L'une des possibilités de récuperer partiellement l'énergie qui, par l'application classique des procédés traités, se perd, est d'injecter dans les gaz craqués, brûlants, une quantité d'hydrocarbures liquides.
Par cracking supplémentaire, une partie de la chaleur sensible des gaz est récupérée; on obtient ainsi de l'éthylène et une quantité accrue d'acétylène.
L'application de cette méthode se recommande, en particulier, dans le cas du cracking électrothermique du méthane, domaine ou nous avons aussi à notre disposition les données expérimentales obtenues en R.P.R. sur une installation semi-industrielle.

Rev. Chim. **16**, 3, p. 125
C. D. 661.715.:314.2:662.99

Gh. Frunză et S. Matache: **Obtention du nitrile acrylique pur pour la fabrication des fibres synthétiques.**

On donne une caractérisation générale du principe de purification dans la majorité des installations existant à l'heure actuelle et un procédé nouveau, simplifié, de purification du monomère obtenu par voie directe à partir de l'acétylène et de l'acide cyanhydrique .
On présente, de même, des données expérimentales et des travaux effectués par les auteurs conformément à un brevet R.P.R.

Rev. Chim. **16**, 3, p. 134
C. D. 547.339.21.1.05:678.745

C. I. Georgesco: **Reduction continuelle dans l'élaboration du projet, du prix de revient des machines et de l'outillage.**

L'auteur développe les conclusions de sa propre expérience sur la réduction continuelle pendant l'élaboration du projet du prix de revient des machines et de l'outillage.
Cette réduction est la conséquence de la réduction du prix de revient du projet proprement dit, des machines ou de l'outillage en cause, ainsi que celle de la réduction du prix de revient de la réalisation physique, à l'usine de ces machines ou outillage, comme suite aux solutions constructives préconisées dans le projet, de la technologie d'exécution indiquée, des dimensions judicieuses, du choix des matériaux de construction etc.

Rev. Chim. **16**, 3, p. 139
C. D. 620.05.001.13

L. Măzăreanu et A. Cornilesco: **Equilibre liquide-liquide du système diméthylformamide—chlorure de méthylène—eau.**

Dans ce travail, on présente des données d'équilibre pour le système ternaire liquide dimèthylformamide—chlorure de méthylène—eau, à 25°C. On présente ensuite la corrélation de Hand pour le système étudié et on détermine le point critique de solubilité.

Rev. Chim. **16**, 3, p. 149
C. D. 541.123.3

E. Paltin et F. Biazzi: **Les amides comme produits auxiliaires dans la fabrication des matières plastiques. Note I. Synthèse des amides par réaction entre les acides gras et l'urée.**

On montre la grande importance que prennent les amides dans les différents domaines de l'industrie chimique; on présente les méthodes de préparation des amides avec une étude de synthèse sur la base d'un procédé plus récent, en partant de l'urée.
On étudie le mécanisme de réaction qui est axé, dans la première partie, sur l'obtention de produits adéquats comme agents anti-block dans l'industrie de la mise en œuvre des polymères synthétiques.

Rev. Chim. **16**, 3, p. 153
C. D. 547.281.1

Gr. Stănesco et V. Bozgan: **Les spectres d'absorption dans l'infrarouge du sulfate de calcium résultant de la préparation de l'acide phosphorique.**

En utilisant des méthodes spectrales d'absorption en infrarouge, on a pu établir avec exactitude la composition du précipité de sulfate de calcium obtenu lors de la préparation de l'acide phosphorique. On a mis ce fait en application pour établir le temps de réaction nécessaire à la formation du gypse sous forme stable, dans le processus technologique de préparation de l'acide phosphorique à partir des phosphorites du Vietnam.

Rev. Chim. **16**, 3, p. 159
C. D. 661.842.532:545.828:661.634

W. H. Unterman, M. Budăi-Albu, A. Idel, et M. Rusan: **Observations sur la pénicilline G, récupérée des eaux résiduaires.**

La pénicilline G récupérée par l'intermédiaire du sel avec la *N*, *N*-dibenzyléthylènediamine des eaux-mères résultant après précipitation du produit fini, contient des pénicillines étrangères et des produits de décomposition. A cause des pénicillines étrangères en présence, le produit n'est pas stable dans le temps. Lors de l'analyse de la pureté de ces essais par spectrophotométrie, outre la mesure, de l'absorption à 263 et 280 mμ, on recommande de mesurer aussi l'absorption à 322 mμ, afin de déceler la présence des produits de dégradation. Il est, de même, nécessaire d'effectuer la chromatographie sur papier afin de signaler la présence éventuelle des pénicillines étrangères. La recristallisation de la penicilline G obtenue par récupération permet d'obtenir un produit convenable, exempt de pénicillines étrangères et stable dans le temps.

Rev. Chim. **16**. 1, p. 166
C.D. 615. 779. 932. 004. 8

The simultaneous extraction of zinc and lead by the blast furnace technique at the Copșa-Mică Chemical-Metallurgical Works

The problem of producing zinc in the same way as the other non-ferrous heavy metals has been solved since the introduction of a new technique in 1951, namely the I.S.P. technique by means of which metallic zinc is obtained in blast furnaces.

The first standard blast-furnace with a burning capacity of 95.5 t carbon/24 h has been set working at Swansea (England) in 1960. In Rumania, a standard blast-furnace has been commissioned at Copșa-Mică.

The technique essentially consists in the carbon combustion in the tuyere area to carbon oxide which passing upwards through the blast-furnace shaft reduces the zinc and lead oxides from the agglomerate to metallic zinc and lead.

A direct reduction reaction of zinc oxide with carbon also takes place.

The reduction of the zinc oxide with carbon oxide is a strong endothermic reaction whereas the lead oxide reduction is a slightly exothermic one. No fuel is consumed for lead melting in addition to that connected with the technique itself. However, heat is required for the melting of the gangue from the agglomerate and the coke ash and for cinder formation. Sometimes it is necessary to add caustic lime in the charge.

The reaction products in the gaseous phase are: zinc vapours, carbon oxide and carbon dioxide.

The zinc content of the gases at a given total pressure varies with the temperature.

The establishment of the gaseous mixture composition depends on the CO_2/CO ratio in the gases and on its temperature to prevent the reoxidation of zinc.

To obtain a high temperature and an advanced zinc oxide reduction degree, the cinder should have a high melting point.

The reduction of lead oxide begins at the upper part of the furnace and the evaporated lead amounts may reach about 7% of the total lead content.

Most of the lead however collects in the hearth together with the silver, gold and copper contained by the charge. Copper dissolves in lead as it is not possible to build a matte up.

The outlet temperature of the gas from the furnace must be very high to avoid the reoxidation of zinc. It is therefore impossible to condensate the zinc vapours only by temperature reduction since most zinc would be obtained in dust form. The condensation problem has been solved by adopting a new condensation system consisting of liquid lead spraying. The lead is heated by the furnace gases and absorbs the zinc vapours.

The separation of the two metals—lead and zinc—is easily performed on a gravitational basis in view of their differing specific weight.

The introduction of the sprayed lead condenser offered the possibility of working out an industrial technique for the simultaneous extraction of zinc and lead by sintering followed by a furnace melting.

The sintering is applied to the Zn and Pb concentrates mixed with all the fluxes required by the melting stage. A system performing the determination, mixing and partial pelletization is provided for the charge preparation.

The agglomeration burning is performed on a pressure agglomeration band, in a single stage, with gas recycling for their SO_2 enriching up to a 5.5% SO_2 content and subsequent processing to obtain sulphuric acid.

The furnace equipment comprises;

— A charge preparation system consisting of warm agglomerate bunkers, lime bunkers and coke preheaters. The charge components are weighed by means of a weighing funnel which is unloaded in charging bins, conveyed by means of a transfer-car to the guiding tower from which they are carried to the furnace by a travelling-crane. At the furnace, the bins are placed according to the double-bell charging system and discharged into the furnace.

— A preheated air feeding system consisting of a blower, a preheater and an air distribution system.

— The blast furnace itself with a rectangular section. The shaft consists of a steel frame bricked-in with refractory bricks whereas the unbricked lower part comprises two jacket rows. The furnace head consists of a casting containing two double-bell charging systems. The preheated air is blown into the furnace through the water-cooled blowing holes.

The melting products are removed from the furnace through three openings in a front copper jacket. The melting products are separated in a forehearth.

The lead is conveyed in liquid state to the lead decoppering section, the cinder is granulated by means of a water jet and the matte is collected and dispatched to the copper works.

— The condensers are made of steel frames lined with refractory bricks. Sustained by a special construction, four rotors pierce through the roof of each condenser. These rotors provide an abundant lead rain inside the condensers determining a sudden gas cooling and the condensation of zinc vapours.

The hot lead passes into an outer lead bath from where it is pumped into the lead cooling system.

— A lead cooling and metal separation system. The hot lead flowing through the cooling troughs is cooled to 440°C and flows down into the separation bath system, where the two metals are separated by gravitation. The lead returns to the condenser and zinc is conveyed by means of ladles to the casting band where it is cast into ingots.

The installation also contains: a gas washing system, a blue powder treating system, a glaze and crust treating outfit, a ventilation system, an inert gas plant, a cooling water feed system and a compressed air system.

The ISP installation can process 50—60,000 tons of zinc concentrates and about 40,000 tons of lead concentrates per year, giving an output of about 51,000 tons of metal (Pb + Zn). The daily carbon combustion capacity is of 95 tons.

The inauguration of the Institute of Biology "Traian Săvulescu" of the R.P.R. Academy

The Institute of Biology "Traian Săvulescu" has been inaugurated in Bucharest on February 5, 1965. A symposium reflecting the main research activities carried out in recent times has been organized on this occasion. The building consists of a main pavilion covering an area of 5,600 sq m and a glasshouse of 570 sq m.

The construction was started on June 1, 1963. The number of the workteam of this Institute amounts to 200 of which 90 in research activities and 110 in auxiliary research sectors. Among the research staff there are 3 members and 9 corresponding members of the R.P.R. Academy, 14 doctors and 15 candidates of science, and 49 post-graduates.

The research workers are grouped into 7 sections as follows;

— The Systematics, Morphology, Cytology and Vegetal Ecology Section headed by Prof. C. C. Georgescu, corresponding member of the R.P.R. Academy.

— The Vegetal Physiology Section headed by Prof. N. Sălăgeanu, corresponding member of the R.P.R. Academy.

— The Genetic Section headed by N. Teodoreanu, corresponding member of the R.P.R. Academy.

— The Microbiology and Mycology Section headed by A. Săvulescu, member of the R.P.R. Academy.

— The Morphology, Systematics and Animal Ecology Section headed by Prof. M. Ionescu, corresponding member of the R.P.R. Academy.

— The Animal Phisiology Section headed by Prof. N. Santa.

— The Hydrobiology Section headed by Th. Buşniţă, corresponding member of the R.P.R. Academy.

The Biological Institute co-operates with other research institutes belonging to the R.P.R. Academy and with some departamental research institutes. It also cooperates with the university chair laboratories especially with those of the Biological Faculties from Bucharest and Cluj.

The Institute has extensive cooperation relations with many foreign biological research institutes. Fruitful cooperation has been kept up in investigating the Danube and the Black Sea and solving some problems concerning the plant pests or the distribution of several vegetal and animal species. More recently, cooperative relations with the socialist countries have been established for studying photosynthesis problems and similar relations are expected to be established with all the Carpathian countries for studying the flora and fauna of the Carpathians.

Different laboratories of the Institute have been visited by a large number of foreign specialists and many research workers of the Institute have been sent for specialization or exchange of experience to the biological research Institutes of France, the German Democratic Republic, the U.S.S.R., Czechoslovakia, Poland, Hungary, Bulgaria, Yugoslavia, etc.

Research workers of the Institute have also attended different international congresses, conferences and meetings presenting relevant reports.

The 1963 prizes awarded by the Academy of the Rumanian People's Republic

The 1963 prizes offered by the Academy of the Rumanian People's Republic for outstandingly valuable works of different specialities have been awarded within a solemn meeting. On this occasion, the following prizes were awarded by the Chemical Science Section:

The "NICOLAE TECLU" PRIZE to the works: "The mechanism of the oxidation reaction of hydrocarbons with chromic acid and the derivatives" by Ileana Necşoiu; "Transport phenomena in melted salts" by Ştefania Zuca; "Fast hardening cements" by Ovidiu Ţiţeiu.

The "GHEORGHE SPACU" PRIZE to the works: "Photochemically and radiation excited monomolecular reactions" by Zeno Simon; "The kinetics of the heat and mass transfer" by Elly Ruckenstein.

Совместное извлечение цинка и свинца в доменной печи на химико-металлургическом комбинате Копша Мика

Вопрос производства цинка подобно другим тяжелым цветным металлам был разрешен в 1951 г. в результате внедрения нового способа. Речь идет о способе И.С.П., с помощью которого металлический цинк получается непосредственно в печи.

Первая стандартная печь мощностью сжигания по углероду 95,5 т/сутки вступила в действие в г. Сванси (Англия) в 1960 г. В Румынии стандартная печь вступила в строй в Копша Мика.

Сущность способа состоит в сжигании углерода, в участке фурм до окиси углерода, которая поднимаясь через шахту доменной печи, восстанавливает окись цинка и окись свинца в агломерате до металлического цинка и свинца.

Вместе с тем, происходит также реакция прямого восстановления окиси цинка углеродом.

Восстановление окиси цинка окисью углерода представляет собой сильно эндотермическую реакцию, причем, реакция восстановления окиси цинка отличается незначительной экзотермичностью. Для плавления свинца нет необходимости в дополнительном расходе топлива, так как расходуется только топливо, применяемое для осуществления процесса, как такового. Однако, тепло необходимо для плавления пустой породы в агломерате и в коксовой золе для образования шлака. Иногда в шихту печи необходимо добавлять известь.

В газовой фазе продуктами реакции являются: пары цинка, окись углерода и двуокись углерода.

При данном общем давлении газа содержание цинка в газе изменяется в зависимости от температуры.

Определение содержания газовой смеси зависит от соотношения CO_2/CO в газе и от температуры, для предупреждения реокисления цинка.

Для получения высокой температуры и достижения высокой степени восстановления окиси цинка, шлак должен обладать высокой температурой плавления.

Восстановление окиси свинца начинается в верхней части доменной печи, причем испаряющееся количество свинца может достигнуть примерно 7% общего содержания свинца.

Большая часть свинца собирается в горне доменной печи, вместе с содержащимся в шихте серебром, золотом и медью. Медь растворяется в свинце, так как образование штейна невозможно.

Во избежание реокисления цинка, температура при выходе газа из доменной печи должна быть очень высокой. По этой причине, конденсация паров цинка одним только снижением температуры не представляется возможной, так как в этом случае большая часть цинка получилась бы в виде порошка. Вопрос конденсации был решен за счет применения новой конденсационной системы, а именно, орошением жидким свинцом. Свинец подогревается доменным газом и поглощает пары цинка.

Разделение обоих металлов — свинца и цинка — осуществляется без затруднений гравитационным способом, за счет их различного удельного веса.

Изобретение конденсатора с жидким свинцом позволило разработать промышленный способ одновременного извлечения цинка и свинца путем агломерационного обжига с последующей плавкой в печи.

Агломерационный обжиг применяется для концентратов цинка и свинца в смеси со всеми шлакообразователями, необходимыми для фазы плавления. Для приготовления агломерационной шихты предусмотрена система дозировки, смешивания и частично пеллетизации.

Агломерирование осуществляется в одной ступени на агломерационном конвейере под давлением, с рециркуляцией газа для его обогащения до содержания 5,5% SO_2, перерабатываемого для получения серной кислоты.

Доменная печь состоит из следующих аггрегатов:

— Система приготовления шихты, состоящая из бункеров для горячего агломерата, бункеров для извести и подогревателей кокса. Компоненты шихты взвешиваются с помощью взвешивающих воронок, разгружающихся в загрузочные ковши, транспортируемые с помощью транспортной тележки в направляющую башню, откуда они поступают к доменной печи с помощью мостового крана. У печи ковши укладываются на загрузочную систему с двойным колошником и разгружаются в доменную печь.

— Система питания нагретым воздухом, состоящая из воздуходувки, подогревателя и воздухораспределительной системы.

— Доменная печь прямоугольного сечения. Шахта состоит из стального скелета, встроенного в огнеупорные кирпичи, а нижняя часть, без кирпичной кладки, состоит из двух рядов жакетов. Верхняя часть доменной печи состоит из литой детали, включающей две загрузочные системы с двойным колошником. Нагретый воздух нагнетается в печь с помощью охлаждаемых водой фурм.

— Продукты плавления удаляются из печи через выпускные отверстия, находящиеся в переднем медном жакете. Разделение продуктов плавления происходит в распаре.

— Свинец транспортируется в жидком состоянии в цех обезмеживания свинца, шлак гранулируется с помощью струи воды, а штейн собирается для последующей отправки на заводы по переработке меди.

— Конденсаторы сконструированы из стальных скелетов с кладкой из огнеупорного кирпича. На специальной конструкции расположены 4 ротора, которые проходят через крышку каждого конденсатора. Эти роторы образуют обильный свинцовый дождь внутри конденсаторов, благодаря чему газ резко охлаждается, а пары свинца конденсируются.

Горячий свинец поступает во внешнюю свинцовую баню, откуда откачивается в охладительную систему для свинца.

— Система охлаждения свинца и разделения металлов. Горячий свинец, текущий по охлаждающим желобам, охлаждается до 440°С и стекает в систему разделительных ванн, где оба металла разделяются за счет их удельного веса. Свинец возвращается в конденсатор, а цинк с помощью ковшей поступает на разливочный конвейер, где отливается в виде слитков.

Кроме того, установка включает: систему промывания газа, систему обработки синего порошка, установку для обработки расплава и настылей, систему охладительного водоснабжения и установку сжатого воздуха.

Установка И.С.П может ежегодно перерабатывать около 50000—60000 т цинковых концентратов и около 40000 т свинцовых концентратов, выпуская, примерно 51000 т (Pb + Zn). Мощность сжигания по углероду — 95 т/сутки.

Торжественное открытие Биологического Института им. Траяна Сэвулеску Академии РНР

По случаю состоявшегося 5 февраля с.г. в Бухаресте открытия Биологического Института им. Траяна Сэвулеску был организован симпозиум, в рамках которого была освещена научно-исследовательская деятельность за последний период. Помещения Института состоят из главного здания площадью 5600 м² и теплицы площадью 570 м², Строительство началось 1 июня 1963 г.

В рамках Института работают 200 сотрудников, в том числе 90 — в области исследований и 110 — в вспомогательных исследовательских секторах. Исследовательские кадры включают 3 академиков, 9 членов-корреспонтдентов, 14 докторов наук, 15 кандидатов наук и 49 аспирантов.

Исследователи сгруппированы в 7 секций:

— Секция систематики, морфологии, цитологии и экологии растений, под руководством члена-корреспондента Академии РНР проф. К. К. Жеоржеску.

— Секция физиологии растений, под руководством академика проф. Н. Сэлэджану.

— Секция генетики, под руководством члена-корреспондента Академии Наук Н. Теодоряну.

— Секция микробиологии и микологии, под руководством акад. А. Сэвулеску.

— Секция морфологии, систематики и экологии животных, под руководством члена-корреспондента Академии РНР проф. М. Ионеску.

— Секция физиологии животных, под руководством проф. Н. Санта.

— Секция гидрогеологии, под руководством члена-корреспондента Академии РНР Т. Бушница.

Биологический Институт сотрудничает также с другими исследовательскими институтами в рамках Академии РНР и с рядом департаментальных исследовательских институтов. Вместе с тем, сотрудничество проводится также с лабораториями при кафедрах вузов, главным образом, с лабораториями биологических факультетов в Бухаресте и Клуже.

Институт наладил сотрудничество с зарубежными биологическими научно-исследовательскими институтами. В течение целого ряда лет проводится сотрудничество по исследованию Дуная, Черного моря в связи с разрешением ряда вопросов относительно вредителей растений и распространения некоторых видов растений и животных. В последнее время была установлена связь по сотрудничеству с социалистическими странами по вопросу фотосинтеза, а также планируются исследования в рамках сотрудничества со всеми прикарпатскими странами для изучения флоры и фауны Карпат.

Лаборатории Института посетили многочисленные специалисты из зарубежных стран, среди которых следует отметить ученых, известных во всем мире. Многие исследователи Института были направлены на специализацию или для обмена опытом в различные биологические научно-исследовательские институты Франции, Германской Демократической Республики, СССР, Чехословакии, Польши, Венгрии, Болгарии, Югославии и др.

Сотрудники Института принимали участие в различных международных конгрессах, конференциях и совещаниях, представив ряд интересных сообщений.

Присуждение премий Академии Румынской Народной Республики за 1963 г. Отделение химических наук

ПРЕМИЯ им. НИКОЛАЕ ТЕКЛУ присуждена работам:

«Механизм реакции окисления углеводородов хромовой кислотой и её производными» — Иляна Некшою.

«Явления переноса в расплавленных солях» — Штефания Зука.

«Цементы быстрого твердения» — Овидиу Цицею.

ПРЕМИЯ им. ГЕОРГЕ СПАКУ присуждена работам:

«Мономолекулярные реакции, возбуждаемые фотохимическим и радиационным путем» — Зено Симон.

«Кинетика теплопередачи и массопередачи» — Элли Рукенштейн.

V. Hoffmann, I. Cristea, I. Halmagy şi E. Apostol

RECUPERAREA CĂLDURII SENSIBILE A GAZELOR DE REACŢIE LA FABRICAREA ACETILENEI *

Dintre materiile folosite în industria chimică organică, acetilena, datorită marii reactivităţi a triplei sale legături, este aceea care permite cele mai felurite reacţii prin care se obţine un număr important de produse. Din acetilenă şi derivaţii săi se pot obţine materiale plastice cu caracteristici deosebite, avînd transparenţa sticlei, flexibilitatea cauciucului, capacitatea de izolare a micii, cauciuc sintetic, fibre sintetice, solvenţi organici, coloranţi, medicamente şi auxiliari textili. Datorită proprietăţilor chimice şi fizice diferite de cele ale produselor naturale, domeniul de aplicare a acestor produse creşte pe zi ce trece. Dacă pînă în anii dinaintea celui de-al doilea război mondial sudura autogenă reprezenta principala aplicaţie a acetilenei, în perioada actuală, deşi consumul de acetilenă pentru sudură a crescut mult, numai circa 25% din producţia mondială de acetilenă mai este folosită în acest scop, restul fiind utilizat în domeniul sintezelor chimice.

De la procedeul clasic de fabricare a acetilenei din carbid, procedeu îngreuiat în special de costurile ridicate ale acestuia, chimiştii au făcut încercări care au dus la realizări industriale de mare amploare, de a obţine acetilena pe alte căi. Într-adevăr carbidul se obţine în cuptoare electrice cu un consum de 11 kWh/m³ acetilenă, din 2,6 kg cocs şi 3,5 kg carbonat de calciu. Cu toate îmbunătăţirile aduse acestui procedeu, prin mărirea capacităţii cuptoarelor pînă la 30 000 kW, recuperarea gazelor, folosirea deşeului (hidroxid de calciu) de la obţinerea acetilenei, fabricarea acesteia revine prea costisitoare.

Posibilitatea fabricării acetilenei din hidrocarburi a fost descoperită de chimistul francez Berthelot, care a stabilit în anul 1860 că aceasta ia naştere prin descărcări electrice într-un tub umplut cu metan. Pornind de la această descoperire, studiile şi experienţele întreprinse în special în ultimele trei decenii au dus la realizarea unor procedee de preparare care diferă între ele în principal numai prin modul în care materia primă este adusă în condiţiile speciale ale desfăşurării reacţiei şi care, în principiu, constau

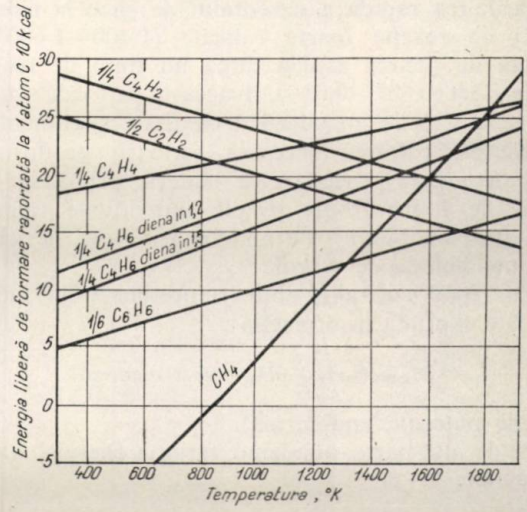


Fig. 1. Energiile libere de formare a diferitelor hidrocarburi raportate la un atom de carbon.

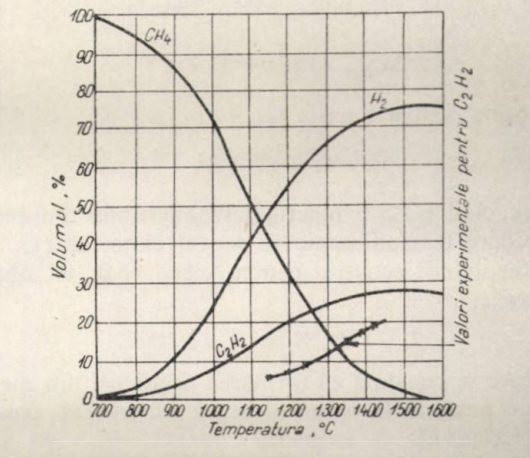


Fig. 2. Concentraţiile de echilibru teoretice ale metanului, acetilenei şi hidrogenului la diferite temperaturi cuprinse între 700 şi 1 600°C. Pentru acetilenă sînt date şi valori obţinute experimental.

* Lucrarea a fost efectuată în cadrul Uzinelor chimice—Rîşnov.

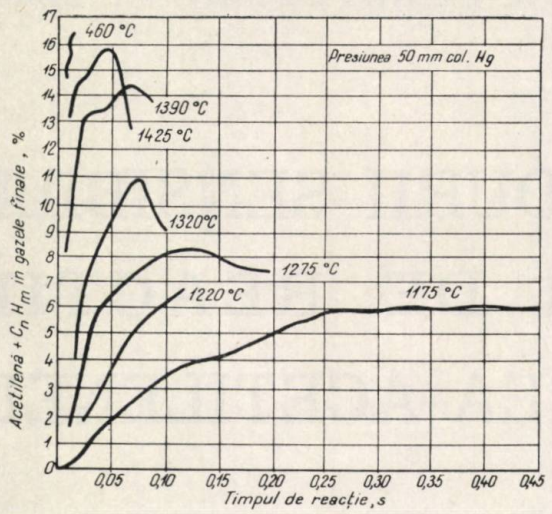


Fig. 3. Concentrația acetilenei în gaze finale în funcție de timpul de reacție la diferite temperaturi.

în încălzirea rapidă a curentului de gaze la temperaturi de reacție foarte ridicate (1 400—1 600°C), urmată de răcirea rapidă după un timp de reacție foarte scurt (0,001—0,01 s). În această perioadă scurtă, în sistem trebuie introdusă o cantitate suplimentară de energie calorică necesară formării produsului. În toate aceste procedee, ca materie primă se pot folosi fie hidrocarburi simple individuale (metan, etan, propan, butan), fie amestecurile lor, fie chiar fracțiuni lichide de petrol.

Principiul general al obținerii acetilenei din metan se poate exprima prin reacția:

$$2\,CH_4 \rightarrow C_2H_2 + 3H_2 - 95{,}5 \text{ kcal/mol} \qquad (1)$$

(reacție puternic endotermă).

Pe de altă parte, analizînd variația energiei libere a reacției:

$$\Delta G_r = \Delta G_{C_2H_2} - 2\,\Delta_{CH_4} \qquad (2)$$

în care ΔG este variația energiei libere a compușilor la formarea din starea-standard și, înlocuind cu:

$$\Delta G_{C_2H_2} = 53\,350 - 12{,}7\,T \qquad (3)$$

și:

$$\Delta G_{CH_4} = 21\,490 + 26{,}0\,T \qquad (4)$$

se obține pentru ecuația (2):

$$\Delta G_r = 96\,330 - 64{,}7\,T$$

Atunci cînd $G_r < 0$ reacția devine posibilă din punct de vedere termodinamic în sensul expresiei (1).

Rezolvînd ecuația pentru $\Delta G_r = 0$ se obține valoarea:

$$T = 1\,488\ ^\circ\text{K} \text{ sau } t = 1\,215^\circ\text{C},$$

din care se constată că formarea acetilenei din metan devine posibilă la o temperatură superioară acestor valori (fig. 1).

Din figura 2 se observă că la 1 600°C, din punct de vedere teoretic există posibilitatea ca metanul să se transforme aproape total în acetilenă. În acest caz proporția acetilenei în gazele rezultate ar fi de 25% (restul hidrogen). Dar reacția (1) de formare a acetilenei este însoțită de alte două reacții, și anume:

$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2 - 17{,}9 \text{ kcal/mol} \qquad (5)$$

și:

$$C_2H_2 \rightarrow 2C + H_2 + 51{,}4 \text{ kcal/mol} \qquad (6)$$

Reacția (5) este tot o reacție de descompunere termică, care devine posibilă conform ecuației (4) la temperatura de 554°C, iar reacția (6), fiind exotermă, este posibilă chiar la temperatura normală. Deci, ținînd seamă că reacția (5) este puțin mai endotermă decît reacția (1) și că reacția (6) este exotermă, din punct de vedere termodinamic ar trebui să se obțină, în final, numai carbon și hidrogen.

Dacă se obține totuși acetilenă, aceasta se datorește cineticii diferite a celor trei reacții care au loc concomitent. Reacția (1) de formare a acetilenei are loc într-un timp mult mai scurt decît reacțiile (5) și (6) de descompunere în elemente. Practic, dacă metanul se încălzește în scurt timp la o temperatură de 1 400—1 600°C și este răcit imediat ce iese din zona fierbinte, reacția (1) de formare a acetilenei are prioritate, fără ca reacțiile secundare (5) și (6) să poată fi complet evitate.

Reacția (6) este oprită la o temperatură inferioară celei de 550°C, cînd inerția legăturilor de carbon împiedică declanșarea descompunerii. Rezultă, deci, că răcirea gazelor din zona de reacție este necesar a se face la o temperatură inferioară celei indicate anterior. Răcirea bruscă a gazelor rezultate din reacție pînă la temperatura necesară încetării reacției de descompunere a acetilenei se realizează prin stropire directă cu apă în gazele fierbinți.

Din figura 3 se observă influența reducerii timpului de reacție, în special la temperaturi ridicate, asupra concentrației acetilenei în gazele de reacție obținute, deci randamentul reacției (1).

După modul în care se face încălzirea rapidă și aportul de căldură în timpul reacției, procedeele

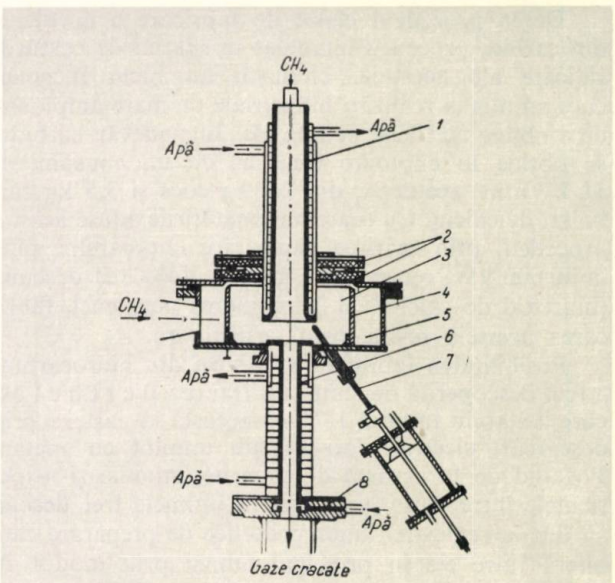


Fig. 4:
1 — electrod superior; *2* — plăci izolatoare pertinax; *3* — camera centrală; *4* — cilindru distribuitor; *5* — tambur de distribuire; *6* — electrod inferior; *7* — electrod auxiliar; *8* — stropitor.

industriale de fabricare a acetilenei se pot împărți în trei grupe:

I. Procedeul «în arc electric» în care căldura necesară se produce prin descărcări electrice în gaze.

II. Procedeul de «cracare termică» prin încălzire directă sau regenerativă, căldura necesară obținîndu-se prin combustia altui material în cuptoare speciale.

III. Procedeul de oxidare parțială (cracare în prezența oxigenului), în care combustia parțială a hidrocarburii cu oxigen furnizează căldura necesară cracării celeilalte părți a hidrocarburii.

I. Procedeul prin cracare electrică a hidrocarburilor

În reactorul reprezentat schematic în figura 4, materia primă se introduce prin partea laterală, tangențial și central în electrodul superior. Acesta este izolat din punct de vedere electric de corpul reactorului și este legat de polul negativ al unei surse de curent continuu de înaltă tensiune. Între electrodul superior și cel inferior legat la celălalt pol al sursei, menținut de curentul puternic turbionar de gaz, se descarcă un arc electric a cărui putere este de 7 000 kW la un singur reactor. Arcul electric se menține pînă la partea inferioară a electrodului, care formează propriu-zis zona de reacție. În electrodul inferior gazul este încălzit rapid la temperatura de reacție, iar la ieșirea din electrod este stropit direct cu apă, care produce răcirea lui bruscă pînă la temperatura de 200°C. Gazele rezultate conțin: 13—14% C_2H_2 + omologi olefine 0,8 — 1%; 54—55% H_2; 29—31% CH_4 nereacționat, precum și negru de fum. Consumul de energie electrică este de 11—12 kWh/kg acetilenă, la un randament termic foarte ridicat (90%) condiționat de concentrația mare a energiei (1 MW/l de gaze în volume). Randamentul de transformare a metanului în acetilenă este de 41%.

II. Procedeul de cracare termică

Reacția are loc într-un cuptor de cracare compus din două camere din material ceramic și plăci refractare din alumină. Cuptorul funcționează alternativ în două faze: prima de încălzire a unei camere cu ajutorul gazelor reziduale de la separarea acetilenei sau a altor combustibili gazoși, a doua, de trecere a hidrocarburii prin materialul refractar care a înmagazinat căldura necesară reacției. Procedeul este greoi deoarece, pe lîngă necesitățile de materiale speciale, reacția trebuie să se desfășoare sub vid, gazul de reacție trebuie diluat cu abur, iar produsul obținut nu are proprietăți constante în timp.

III. Procedeul de oxidare parțială

În acest procedeu ca sursă de căldură se folosește arderea unei părți a hidrocarburii cu ajutorul oxigenului în proporție mai mică decît cea necesară pentru arderea totală (2/3 din metan sînt arse, iar 1/3 se transformă în acetilenă și hidrogen). Pentru reducerea necesarului de metan și oxigen folosit la încălzirea gazelor, acestea se preîncălzesc pînă la 600°C, temperatură-limită, impusă de pericolul reîntoarcerii flăcării din reactor. Gazele se amestecă intim într-un timp foarte scurt în reactor (fig. 5) și parcurg cu viteză mare o zonă de amestecare, după care ard. După o foarte scurtă durată de ardere, gazele incomplet arse se răcesc brusc. Randamentul de acetilenă reprezintă numai 24% din metanul folosit. Din 1 000 m³ metan și 600 m³ oxigen se obțin circa 1 800 m³ de gaz, avînd următoarea compoziție: 8,5% C_2H_2; 3,8% CO_2; 6,5% CH_4; 55% H_2; 25,4% CO; 0,8% C_2H_4 și negru de fum. Acest procedeu, deși este mai rentabil din punctul de vedere al consumului de energie electrică, prezintă totuși greutăți din cauza necesităților mari de oxigen și a complicării instalațiilor de separare a acetilenei din amestecul de gaze, care au componenți în număr mai mare și mai greu de separat decît în cazul procedeului prin electrocracare.

Datorită condițiilor speciale pe care trebuie să le îndeplinească reacția de producere a acetilenei, precum și consumului însemnat de căldură al acestuia, consumurile energetice ale tuturor acestor procedee de fabricare sînt ridicate. Singura sursă de reducere a consumului energetic sau de recuperare a unei părți din energia folosită este recuperarea căldurii sensibile a gazelor de reacție, și aceasta cu condiția respectării timpului scurt de menținere a gazelor la o temperatură ridicată. Astfel, la oxidarea parțială, căldura vie a gazelor care ies din camera de combustie la 1 500°C, corespunde la 10 000 000 kcal/t acetilenă, iar la electrocracare la circa 5 000 000 kcal/t — cantități care se pierd complet în apa injectată pentru a împiedica descompunerea acetilenei formate. Pierderi de acest fel sînt incompatibile cu exigențele moderne de funcționare economică, astfel încît s-au întreprins o serie

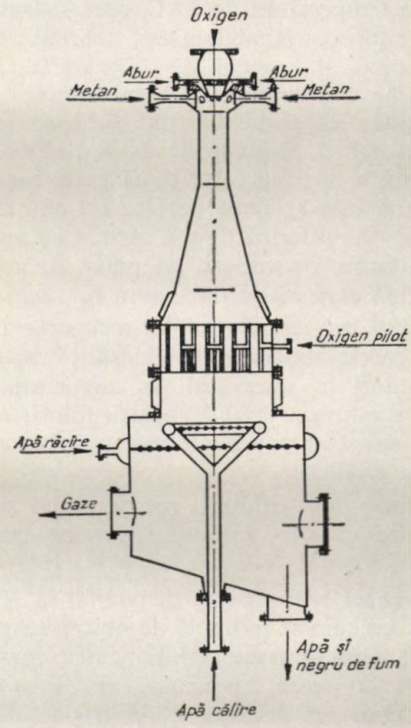


Fig. 5. Reactor de obținere a acetilenei prin oxidarea parțială a metanului.

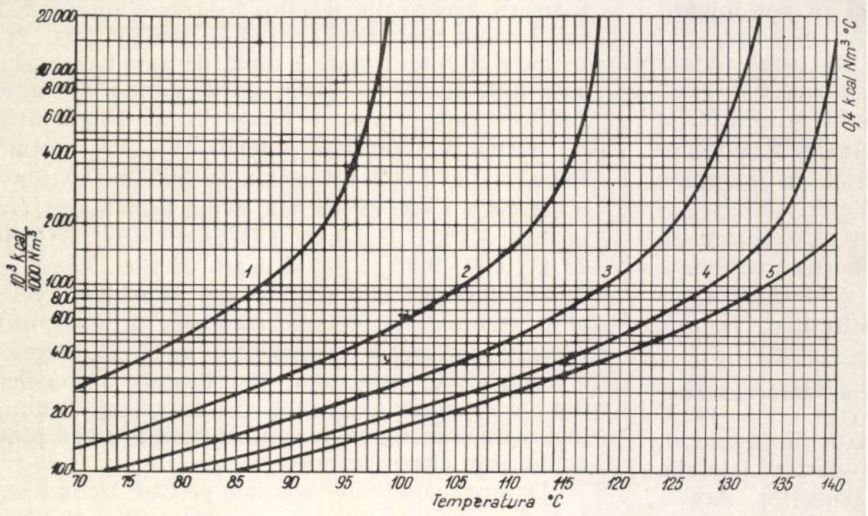


Fig. 6. Conţinutul termic al gazului de cracare umed la diferite presiuni şi temperaturi: *1* — 1 atm; *2* — 2 atm; *3* — 3 atm; *4* — 4 atm; *5* — 5 atm.

de cercetări în direcţia recuperării cel puţin parţiale a acestei călduri. Mult timp acestea au fost infructuoase întrucît, dată fiind instabilitatea acetilenei la temperaturi ridicate, este imposibil să se realizeze un schimb de căldură prin diverse suprafeţe metalice într-un timp suficient de scurt pentru a nu influenţa randamentul de fabricaţie.

O primă rezolvare a acestei probleme a apărut, însă, numai la procedeul de oxidare parţială, prin efectuarea combustiei sub presiune.

La majoritatea instalaţiilor industriale procesul decurge la o presiune foarte apropiată de cea atmosferică. Răcind gazele cu apă, presiunea parţială a vaporilor acesteia ajunge la abia 0,5 ata, corespunzîndu-le o temperatură de 80°C, prea scăzută pentru a fi utilizată convenabil. Deşi, teoretic, echilibrul termodinamic al reacţiei de formare a acetilenei părea să fie defavorabil, în cazul creşterii presiunii s-a constatat experimental că, dacă se efectuează combustia sub o presiune de 3—4 ata, cu o viteză determinată a fluxului celor două gaze, randamentul de acetilenă este aproape egal cu cel obţinut lucrînd la presiune atmosferică. După răcirea cu apă, gazele rezultă saturate de vapori, cu punct de rouă peste 100°C, după cum reiese din figura 6.

În acest caz este posibilă recuperarea întregii călduri, corespunzătoare condensării vaporilor de apă conţinuţi în intervalul de temperatură dintre punctul de saturare şi 80°C, pentru folosirea acesteia în fazele următoare ale procesului în care se face separarea acetilenei.

Cantitatea de căldură recuperabilă şi nivelul termic corespunzător presiunii gazelor rezultă din figura 7.

Dacă gazul natural este disponibil la o presiune ridicată—aşa cum se întîmplă de obicei—expansiunea sa pînă la 4 at se poate folosi pentru comprimarea oxigenului la aceeaşi presiune; pe de altă parte, cracarea unui m^3 de metan, dă naştere la 1,9 m^3 de gaz, astfel încît se realizează încă o economie de forţă motrică la comprimarea ulterioară a gazelor necesară de asemenea separării acetilenei. În sfîrşit, oxigenul şi metanul trebuie să fie preîncălzite la 500°C înainte de introducerea lor în cuptorul de piroliză şi deoarece coeficientul de transmisie termică a gazelor comprimate la 4 at este mai mare decît cel corespunzător presiunii atmosferice, suprafaţa schimbătoare de căldură se reduce simţitor. Schema de funcţionare a instalaţiei pentru fabricarea acetilenei prin combustia parţială a metanului sub presiune rămîne substanţial egală cu aceea, funcţionînd sub presiunea atmosferică şi, de aceea, la o producţie egală, dimensiunile cuptorului sînt invers proporţionale cu presiunea; rezultă în plus avantajul că folosirea presiunii permite construirea unei unităţi cu o capacitate mai mare de producţie şi cu o reducere sensibilă a costurilor instalaţiei.

Totuşi, în proiectarea cuptoarelor care funcţionează sub presiune au existat destule greutăţi; cea mai importantă a fost aceea de a asigura stabilitatea flăcării în camera de reacţie. În realitate, temperatura de autoaprindere a amestecului metan-oxigen scade o dată cu creşterea presiunii. Pentru a obţine un randament satisfăcător este necesară preîncălzirea amestecului conţinînd 37% oxigen pînă la 500°C, o temperatură destul de apropiată de punctul de inflamabilitate, chiar cînd amestecul gazos se găseşte la presiunea atmosferică. Ridicarea presiunii la 4 at corespunde domeniului de inflamabilitate a amestecului. Ar fi, deci, necesară reducerea temperaturii de preîncălzire a gazelor, ceea ce ar avea o influenţă defavorabilă asupra randamentului de acetilenă. S-a constatat, însă, că dacă li se adaugă gazelor o cantitate mică de vapori de apă — circa 2% — este posibilă modificarea punctului de inflamabilitate al amestecului, la presiunea de 4 at, între aceleaşi limite ca cele ale amestecului la presiunea atmosferică; prin aceasta se asigură o perfectă stabilitate a combustiei şi securitatea instalaţiei.

O altă problemă importantă în combustia sub presiune este aceea cu privire la răcirea rapidă a produselor de reacţie, deoarece apa pulverizată trebuie să aibă o energie cinetică suficientă pentru a ajunge pînă în centrul curentului gazos. O atare problemă nerezolvată, însă, în urma cercetărilor pur teoretice a fost soluţionată numai prin numeroase încercări efectuate pe diferite tipuri de cuptoare şi cu diverse modele de pulverizatoare, putîndu-se astfel determina condiţiile cele mai favorabile.

Este, de asemenea, interesant de semnalat că negrul de fum conţinut în gazele de reacţie în proporţie de circa 3 g/Nm^3 şi care, în cazul funcţionării la presiune normală, este necesar a se separa prin filtrarea gazelor, se spală uşor cînd temperatura apei depăşeşte 100°C. Lucrînd sub presiune, negrul de fum poate fi separat uşor prin spălare cu apă fără să mai fie necesară o filtrare a gazului.

Prin procedeul descris se pot recupera prin condensarea vaporilor conținuți în gaze, în intervalul de temperatură de 125—85°C, circa 7 000 000 kcal/t de acetilenă, deci 70% din cantitatea de căldură conținută în gazele reacționate sub formă de căldură sensibilă.

Procedeul menționat nu se poate aplica, însă, celorlalte metode de fabricație a acetilenei, întrucît la cea termică este necesar a se lucra sub vid, iar la cea electrică, creșterea presiunii influențează sensibil compoziția gazelor în sensul scăderii randamentului de acetilenă.

O altă cale de recuperare a căldurii sensibile a gazelor de reacție, care a fost cercetată și aplicată la obținerea acetilenei prin oxidare parțială și cercetată la cea prin electrocracare, a fost aceea de a se introduce în gazele fierbinți o cantitate de hidrocarburi lichide, de obicei fracțiuni petroliere cu o utilizare mai restrînsă, care să se transforme într-un plus de acetilenă, apărînd, în afară de aceasta, și o cantitate însemnată de etilenă, produs care are, de asemenea, largi aplicații în domeniul sintezelor chimice. Bazele teoretice ale acestei metode sînt:

După cum s-a arătat, pentru producerea unei molecule-gram de acetilenă plecînd de la metan este necesar a se introduce în sistem 95,5 kcal la un nivel de temperatură de minimum 1 215°C.

Se vor studia în continuare aceiași parametri pentru hidrocarburile superioare metanului, și anume:

a) Pentru etan:

$$C_2H_6 \rightarrow C_2H_2 + 2\,H_2 - 80{,}36 \text{ kcal/mol}, \qquad (7)$$

iar variația energiei libere de formare din stare-standard:

$$\Delta G_{C_2H_6} = -24\,900 + 51{,}0\,T, \qquad (8)$$

rezultă pentru reacția (7):

$$\Delta G_r = (53\,350 - 12{,}7\,T) - (-24\,900 + 51{,}0\,T) = 78\,250 - 63{,}7\,T,$$

iar pentru cazul $\Delta G_r = 0$, rezultă $T = 1\,230°K$ sau $t = 957°C$.

b) Pentru propan:

$$2\,C_3H_8 \rightarrow 3\,C_2H_2 + 5\,H_2 - 75{,}2 \text{ kcal/mol} \qquad (9)$$

și:

$$\Delta G_{C_3H_8} = -35\,580 + 76{,}8\,T \qquad (10)$$

$$\Delta G_r = 3\,(53\,350 - 12{,}7\,T) - 2\,(-35\,580 + 76{,}8\,T) = 231\,210 - 191{,}7\,T,$$

iar pentru $\Delta G_r = 0$, rezultă $T = 1\,210°K$ sau $t = 937°C$.

Analizînd în continuare căldura necesară reacției, precum și temperatura minimă de la care reacția devine posibilă, rezultă că, pe măsură ce numărul de atomi de carbon din molecula hidrocarburii crește, valoarea acestor doi factori scade. Ar fi deci mai economic să se introducă în arc hidrocarburi gazoase în locul celor enumerate, acestea, însă, nu sînt la dispoziția industriei chimice ca materii prime în cantitățile în care se găsește metanul ca gaz natural.

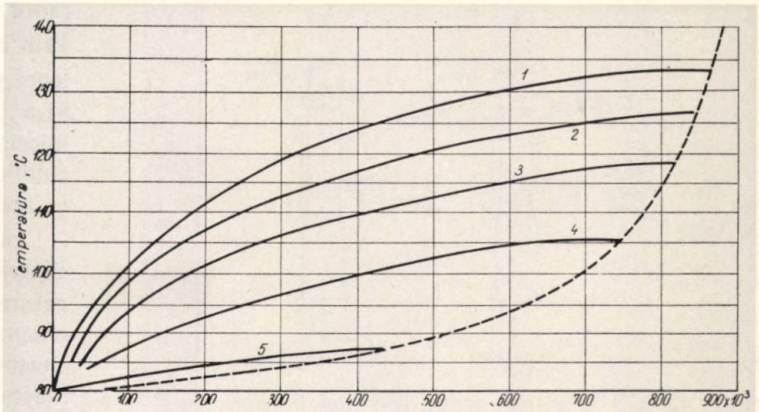


Fig. 7. Căldura recuperabilă din gazul de oxidare parțială a metanului și nivelul termic la diferite presiuni:
1 — 5 atm; *2* — 4 atm; *3* — 3 atm; *4* — 2 atm.

Hidrocarburile superioare, începînd cu hexanul (C_6H_{14}), au călduri de reacție tot mai scăzute, iar temperatura de la care reacția devine posibilă este, de asemenea, mai scăzută, însă ele sînt lichide și nu pot fi folosite ca atare decît în amestec cu metanul. Rezultatele sînt mai bune folosind în reacție amestec de metan cu hidrocarburi, întrucît consumul de energie se prezintă scăzut atît pentru reacția propriu-zisă, cît și pentru atingerea temperaturii de reacție decît în cazul metanului pur.

În cazul pe care îl tratează prezenta lucrare s-au obținut rezultate folosind o parte din căldura sensibilă a gazelor pentru cracarea suplimentară a unor hidrocarburi superioare introduse în gazele fierbinți în locul unei părți a apei de răcire, din care rezultă o cantitate suplimentară de acetilenă alături de etilenă, ca produs al reacției care decurge la o temperatură mai joasă decît cea necesară acetilenei.

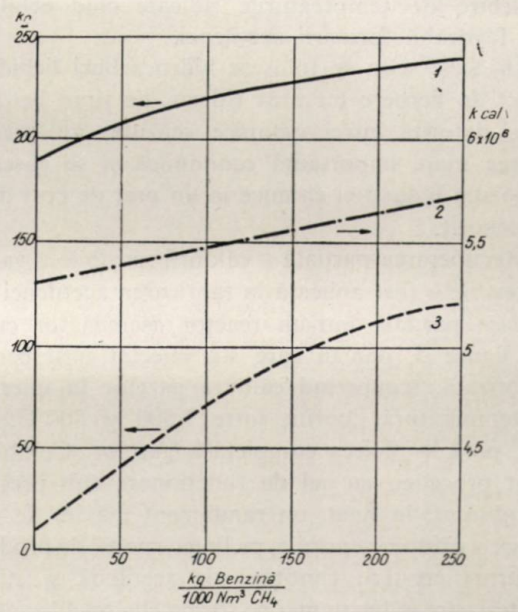


Fig. 8. Producția de acetilenă și gaz de sinteză prin oxidarea parțială a metanului cu cracarea benzinei:
1 — C_2H_2; *2* — gaz de sinteză; *3* — C_2H_4.

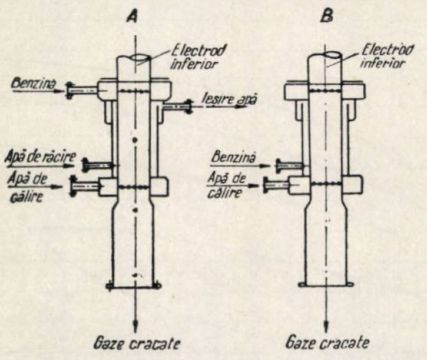


Fig. 9. Dispozitiv pentru injectarea benzinei:
A — benzină rece; *B* — benzină preîncălzită.

Într-adevăr, considerînd reacția de formare a etilenei plecînd de la o hidrocarbură cu mai mulți atomi de carbon, de exemplu butan:

$$C_4H_{10} \rightarrow 2C_2H_4 + H_2 \qquad (11)$$

și analizînd variația energiei libere a reacției în care:

$$\Delta G_{C_4H_{10}} = -36\,020 + 102{,}4\ T \qquad (12)$$

și:

$$\Delta G_{C_2H_4} = 9\,100 + 19{,}0\ T \qquad (13)$$

rezultă pentru reacția (11):

$$\Delta G_r = 2\,(9\,100 + 19{,}0\ T) - (-36\,020 + 102{,}4\ T) = \\ = -21\,040 + 26{,}0\ T,$$

iar pentru:

$$\Delta G_r = 0,\ T = 843°K \text{ sau } 570°C.$$

Se constată că formarea etilenei este mai posibilă decît a acetilenei la temperaturi mai coborîte, spre deosebire de temperaturile ridicate cînd echilibrul este favorabil formării acetilenei.

În acest scop se folosesc hidrocarburi lichide cu punct de fierbere nu prea ridicat, de tipul benzinei, care, datorită cifrei octanice scăzute, nu prezintă o prea mare importanță economică și se găsesc la dispoziția industriei chimice la un preț de cost destul de coborît.

Recuperarea parțială a căldurii sensibile a gazelor de reacție a fost aplicată la fabricarea acetilenei prin oxidare parțială într-un reactor asemenător cu cel din figura 5, dar în care s-a injectat întîi benzina vaporizată, recuperînd căldura gazelor în intervalul de temperatură cuprins între 1 500 și 800°C, apoi apă, pînă la răcirea completă a gazelor. Combinînd acest procedeu cu cel de funcționare sub presiune, s-a obținut, în final, un randament maxim de recuperare a căldurii sensibile, pe lîngă sporul de producție în urma creșterii cantității de acetilenă și etilenă, creșteri care se fac numai pe seama cheltuielilor pentru achiziționarea benzinei.

În figura 8 se redau cantitățile de acetilenă și etilenă obținute prin stropirea gazelor cu benzină raportate la 1 000 Nm³ metan introdus în reactor. Prin aceasta randamentul termic la fabricarea acetilenei prin oxidare parțială se ridică la 95,1 față de 91,6%, cît este în cazul recuperării căldurii din apa injectată, lucrîndu-se sub presiune, și față de 77,5%, cînd căldura sensibilă a gazelor se pierde complet în apa de răcire.

La fabricarea acetilenei prin procedeul arcului electric s-au făcut experimentări similare de recuperare a căldurii sensibile a gazelor de reacție din reactor pe o instalație cu o putere de 800 kW, experimentări care întrevăd mari posibilități de aplicare a acestui procedeu la instalațiile industriale din cadrul Combinatului chimic—Borzești.

În aceste încercări s-au variat condițiile de debit și de temperatură ale gazelor la ieșirea din electrodul inferior, debitul și temperatura benzinei injectate. Introducerea benzinei s-a făcut printr-un dispozitiv atașat la partea inferioară a reactorului (electrodului inferior) reprezentat schematic în figura 9 *a*, care prin secțiunea și lungimea sa oferă un timp de reacție, după care urmează răcirea cu apă a gazelor pînă la temperatura de 80—90°C.

Din rezultatele experiențelor s-au putut trage o serie de concluzii importante privind condițiile optime ale procesului de călire, și anume:

1. *Un timp de reacție mai scurt la călire defavorizează formarea etilenei, în schimb împiedică descompunerea acetilenei formate*

După cum se vede din figura 10, lucrîndu-se în aceleași condiții, însă avînd timpi de reacție diferiți, realizați prin schimbarea diametrului tubului de reacție, creșterea relativă a cantității de acetilenă este mai mare la un timp de reacție de 1/2 500 s decît 1/700 s, la care se observă chiar o scădere a cantității de acetilenă la debite mici de benzină.

Explicația constă în faptul că, în aceste condiții, răcirea gazului cracat din reactor este insuficientă, și menținerea acetilenei formate un timp prea mare la o temperatură ridicată duce la descompunerea ei în elemente, dintre care carbonul formează chiar depuneri în tubul de călire. Timpul mai scurt de reacție nu permite descompunerea acetilenei inițial formate, la care se adaugă cea produsă din cracarea benzinei, astfel că se observă, chiar la debite mici, o creștere a cantității totale de acetilenă. În cazul etilenei, dimpotrivă, timpul mai lung de contact favorizează creșterea cantității produse. Curba prezintă un maxim, după care cantitatea de etilenă scade, lucru care se explică prin scăderea pronunțată a temperaturii gazelor, care nu mai poate asigura continuarea reacției. Cantitatea de acetilenă este totuși în creștere, însă aceasta nu se întîmplă pe seama formării suplimentare, ci prin împiedicarea descompunerii celei formate, datorită răcirii gazelor.

2. *Cantităţile de acetilenă şi etilenă cresc o dată cu creşterea temperaturii gazelor care ies din electrodul inferior*

Experienţele efectuate, ale căror rezultate sînt reprezentate în figura 11, în care temperatura gazelor în electrodul inferior a fost variată prin mărirea puterii consumate raportată la 1 m³ metan, arată că la temperaturi mai ridicate cantităţile formate suplimentar sînt mai mari, creşterea relativă a acestora fiind mult diferenţiată la acetilenă. La temperaturi mai ridicate, căldura cedată benzinei este mai mare, deci o cantitate de benzină mai mare este supusă cracării.

Panta acestor creşteri este mai pronunţată la acetilenă (cazurile *I* şi *II*) din cauză că la debite mici de benzină acetilena o dată formată începe să se descompună datorită temperaturii ridicate la care se află. În cazul *III*, datorită temperaturii mai scăzute a gazului din electrodul inferior, călirea cu benzină coboară suficient de mult temperatura, pentru ca descompunerea să aibă loc în mai mică măsură decît în cazurile *I* şi *II*.

Atît în cazul creşterii cantităţii de acetilenă cît şi cantităţii de etilenă se observă că acestea au un maxim în jur de 200 l benzină/h pentru acetilenă şi 150 l benzină/h pentru etilenă.

După cum s-a arătat, la acetilenă maximele creşterii relative se găsesc la un debit de benzină mai mare decît în cazul etilenei, din cauza descompunerilor care au loc la debite mici de benzină. La debite mai mari de benzină temperatura medie a gazelor fiind mai mică, reacţiile de cracare se diminuează.

3. *Preîncălzirea benzinei măreşte suplimentar cantităţile de acetilenă şi etilenă rezultate, menţinîndu-se celelalte condiţii de lucru constante*

Lucrîndu-se în aceleaşi condiţii de debit şi temperatură ale gazelor cracate la ieşirea din electrodul inferior, s-au făcut experienţe cu benzină preîncălzită. Preîncălzirea acesteia s-a făcut în manşonul de încălzire al stropitorului cu benzină (fig. 9) pe baza căldurii gazelor de reacţie care era preluată de apa de răcire, după care benzina în mare parte vaporizată (avînd o temperatură cuprinsă între 110 şi 135°C) a fost injectată în gazele cracate. Introducerea benzinei astfel tratate a dat posibilitatea unei amestecări mai bune cu gazele care ies din electrodul inferior şi deci unei răciri mai uniforme datorită transferului caloric mai bun, fapt care a determinat o micşorare a cantităţilor de acetilenă descompuse şi o mărire a coeficientului de cracare al benzinei.

Din figura 12 se observă că în cazul preîncălzirii benzinei curbele creşterii relative a cantităţilor de acetilenă şi etilenă sînt situate deasupra celor din cazul benzinei reci; de asemenea, se mai observă că la debite mici de benzină descompunerile de acetilenă sînt mai mici la cea preîncălzită, datorită

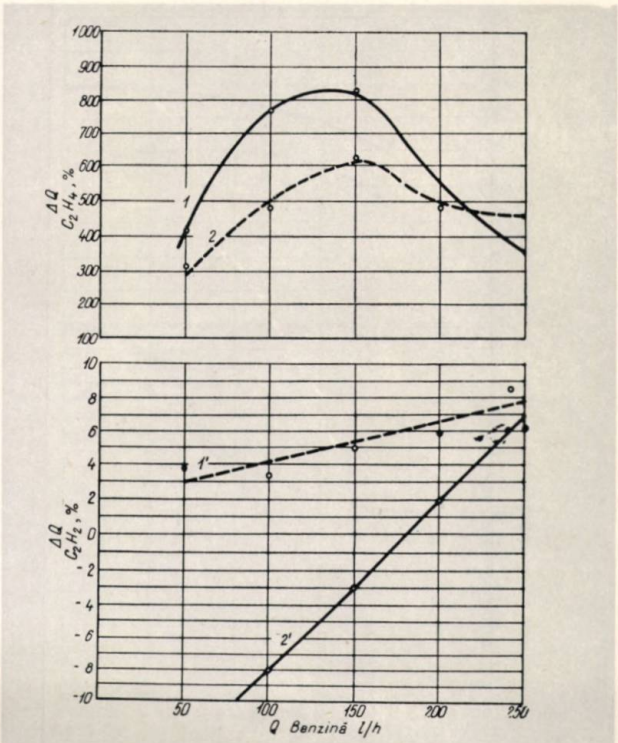


Fig. 10. Variaţia creşterii relative a cantităţilor de C_2H_2 şi omologi şi C_2H_4 în funcţie de debitul de benzină la diferiţi timpi de contact:

t — 1 250°C la ieşirea gazelor din electrodul inferior; *1* — C_2H_4 timp de contact 1/661 — 1/825 s; *2* — C_2H_2 timp de contact 1/2 480 — 1/2 775 s; *1'* — C_2H_2 timp de contact 1/2 480 — 1/2 775 s; *2'* — C_4H_2 timp de contact 1/661 — 1/825 s.

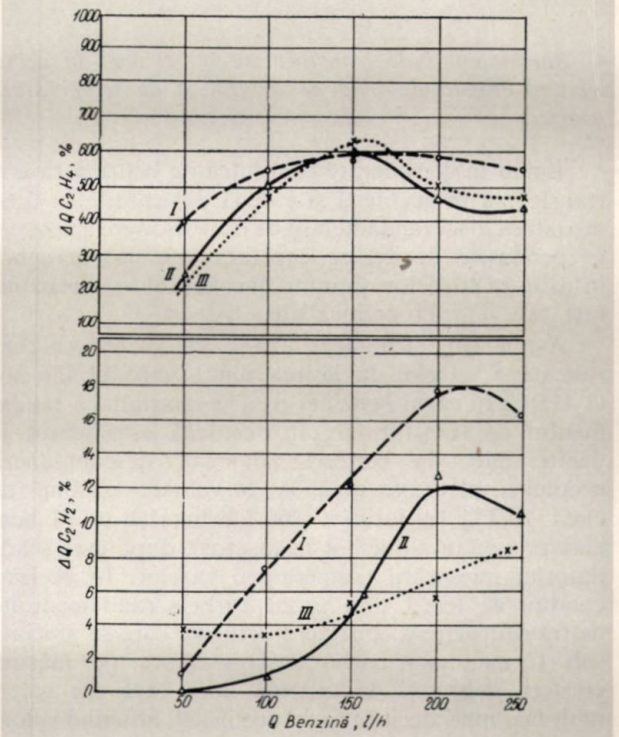


Fig. 11. Variaţia creşterii relative a cantităţilor de C_2H_2 şi omologi şi C_2H_4 în funcţie de debitul de benzină la diverse temperaturi ale gazelor la ieşirea din electrodul inferior:

I — t = 1 415°C; *II* — t = 1 315°C; *III* — t = 1 250°C.

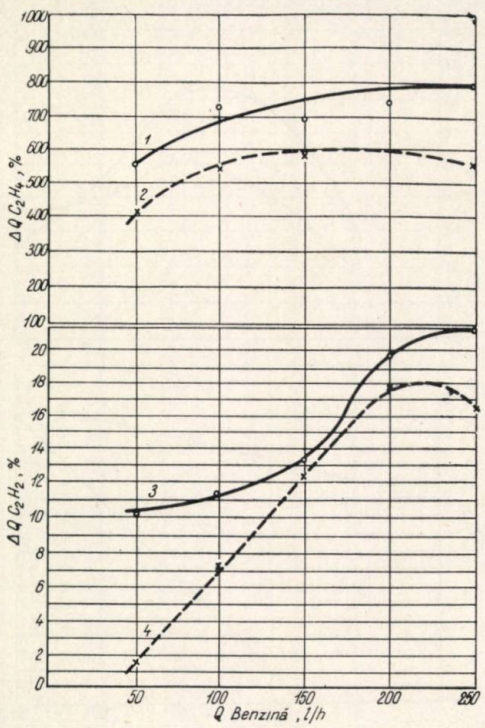


Fig. 12. Variația creșterii relative a cantităților de C_2H_2 și omologi și C_2H_4 în funcție de debitul de benzină în cazul benzinei reci și preîncălzite:
1 — C_2H_4, benzină 113—135°C; *2* — C_2H_4, benzină 20°C; *3* — C_2H_2, benzină 113 — 135°C; *4* — C_2H_2, benzină 20°C.

omogenizării mai rapide a benzinei în gaze și răcirii acesteia.

4. *Randamentul de transformare a benzinei în acetilenă și etilenă depinde de debitul și de temperatura acesteia*

Luînd în considerare cantitatea de benzină care se transformă în acetilenă și etilenă din cantitatea total introdusă, deci randamentul de transformare a acesteia în produsele dorite, se constată anumite deosebiri între alura curbelor obținute în cazul folosirii benzinei reci sau a celei preîncălzite.

Astfel (fig. 13), lucrîndu-se cu o temperatură ridicată a gazelor la ieșirea din electrodul inferior (1 415°C) în cazul benzinei reci, se constată că randamentul de transformare în acetilenă este scăzut la debite mici de benzină; datorită descompunerii acetilenei, el crește pînă la o valoare maximă de circa 10,2% în jurul a 200 l benzină/h (0,7 l benzină/m³ metan alimentat în reactor), după care scade datorită micșorării temperaturii gazelor. În aceleași condiții de lucru s-au trasat curbele randamentului de transformare a benzinei în etilenă, care se prezintă sub forma unei curbe descrescătoare pe măsura creșterii debitului de benzină, însă care are valori mult mai mari decît în cazul acetilenei, atingînd valoarea de 46,7% la 50 l benzină/h.

Datorită preponderenței reacției de cracare la etilenă, alura curbei randamentului de transformare în acetilenă și etilenă este foarte asemănătoare curbei trasate pentru etilenă.

Luînd în considerare aceleași randamente în condiții egale de lucru, însă introducînd benzină preîncălzită, se constată o creștere a acestora. După cum s-a arătat, chiar la debite mici de benzină, dar preîncălzită, descompunerea acetilenei fiind mult micșorată, se obțin randamente ridicate. Pe măsura creșterii debitului de benzină, deci a scăderii temperaturii medii a gazelor, reacțiile de cracare fiind mai reduse, randamentele de transformare atît în acetilenă cît și în etilenă scad, ca și curba randamentului total.

Randamentul de transformare în acetilenă atinge în acest caz 24,3%, iar cel în etilenă 65%, deci un randament total de circa 90%, aproape dublu față de randamentul maxim obținut folosindu-se benzină rece.

Rezultă că cele mai bune randamente de transformare se realizează folosind debite mici, deci un raport mic, de circa 0,175 l benzină/m³ metan la alimentare, benzina fiind preîncălzită.

Din încercările efectuate privind recuperarea căldurii din gaze prin injecție de benzină și ale căror concluzii au fost redate anterior, rezultă o serie de avantaje tehnico-economice ale procedeului, dintre care cele mai importante sînt:

— se recuperează circa 50% din căldura sensibilă a gazelor cracate a cărei valoare inițială este, după cum s-a arătat, de circa 5 000 000 kcal/t acetilenă, obținîndu-se pe baza acesteia un spor de producție de 10—20% la acetilenă și de 500—800% etilenă față de cantitățile produse în cazul folosirii apei la călirea gazelor;

— cantitatea de circa 2 500 000 kcal/t acetilenă care se recuperează și pentru a cărei producere s-a consumat energie electrică echivalentă cu 2 900 kWh/t reprezintă o valorificare a circa 25% din totalul energiei consumate în arc;

— luînd ca exemplu de aplicare cazul cînd se lucrează cu benzină preîncălzită și cu debite mici — de 0,175 l benzină/m³ metan la alimentare, deci cînd se obțin randamente de transformare ridicate a benzinei în acetilenă și etilenă și creșteri ale cantităților produse de circa 10% la acetilenă și 550% la etilenă — și aproximînd că valoarea unui kWh energie electrică este egală cu a unui litru de hidrocarbură (benzină inferioară) și că prețul de vînzare al etilenei este jumătate din cel al acetilenei, rezultă pentru acetilena brută obținută în arc:

— cînd nu se folosesc hidrocarburi pentru călire: din 12 000 kWh se obține 1 t acetilenă;

— folosind hidrocarburi: din 12 000 kWh și 750 l benzină se obțin 1,1 t acetilenă și 0,27 t etilenă.

Întrucît costul energiei electrice reprezintă circa 85% din totalul materiilor prime, auxiliare și energiei folosite la obținerea acetilenei brute, rezultă că în cazul nefolosirii benzinei:

$$1 \text{ t acetilenă costă } \frac{12\,000}{0{,}85} = 14\,100 \text{ unități,}$$

iar în cazul folosirii benzinei:

$$1{,}1 \text{ t acetilenă} + \frac{0{,}27 \text{ t etilenă}}{2} \text{ costă } \frac{12\,000 + 750}{0{,}85} =$$

$$= 15\,000 \text{ unități}$$

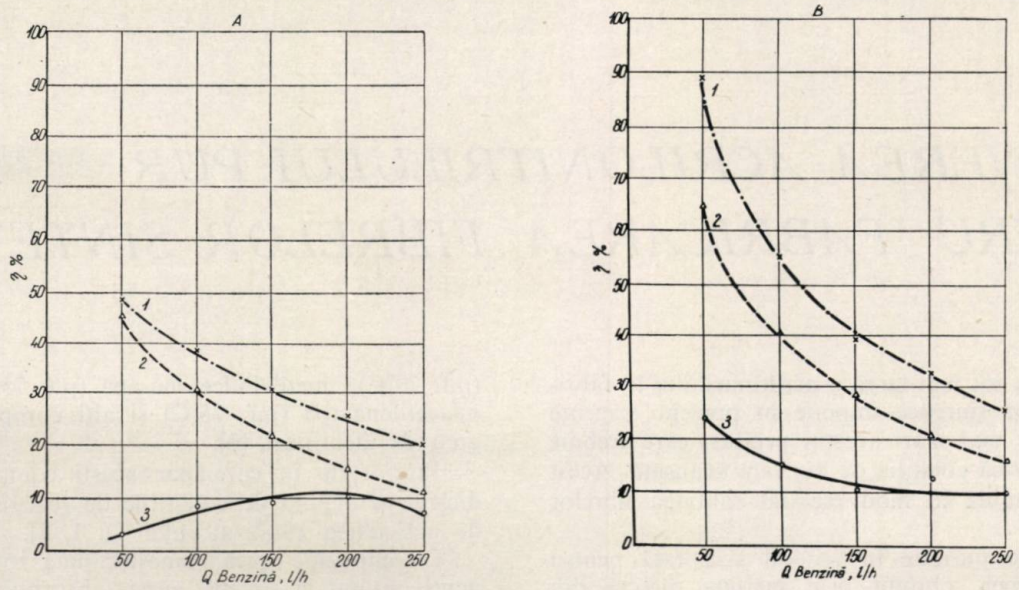


Fig. 13. Variaţia randamentelor de transformare a benzinei în C_2H_2 şi omologi, C_2H_4 şi C_2H_2 şi omologi şi C_2H_4 în funcţie de debitul de benzină:

A — benzină rece; t — 1 415°C la ieşirea gazelor din electrodul inferior; t — 20°C la intrarea benzinei; *1* — η — C_2H_2 + omologi + C_2H_4; *2* — η — C_2H_4; *3* — C_2H_2 + omologi; *B* — benzină preîncălzită; t — 113—135°C la intrarea benzinei; *1* — η—C_2H_2 + omologi C_2H_4; *2* — η — C_2H_4; *3* — η — C_2H_2 + omologi.

iar 1 t acetilenă şi echivalent din etilenă costă 12 150 unităţi.

Economia rezultată reprezintă circa 14% din totalul cheltuielilor efectuate cu materiile prime, auxiliare şi energie.

Aplicînd aceste rezultate la scara unei mari uzine de acetilenă, din ţară care produce acetilenă prin procedeul arcului electric, şi transformînd aceste economii în chivalent de energie electrică, aceasta s-ar ridica la valoarea de 100 000 kWh/zi pînă la faza de etilenă brută. Una dintre condiţiile ca acestea să rezulte este ca etilena produsă să fie valorificată, lucru care necesită o instalaţie suplimentară pentru separarea şi prelucrarea ei în produsele dorite. Un alt aspect este acela că în cazul folosirii ca gaz de alimentare a reactoarelor unui amestec de metan şi hidrocarburi superioare, ca etan, propan etc., care rezultă, de asemenea, ca gaze fără utilizare largă din rafinăriile de petrol, datorită temperaturii mai scăzute la care are loc reacţia în arc, utilizarea benzinei la călirea gazelor devine nerentabilă, întrucît randamentele de transformare a benzinei şi creşterile cantităţilor de acetilenă şi etilenă sînt destul de scăzute.

Aplicată, însă, la procedeul de fabricare a acetilenei din metan în arc electric, călirea gazelor de reacţie cu benzină, în scopul valorificării parţiale a căldurii sensibile a acestora, prezintă interes din punct de vedere tehnic şi economic.

Bibliografie

1. *** Proces tehnologic pentru fabricarea acetilenei prin cracarea electrotermică a metanului. U.C. Rişnov, instalaţia-pilot de 800 kW.
2. *** Proces tehnologic pentru fabricarea acetilenei prin cracarea electrotermică a metanului. U. C. Rişnov, instalaţia semiindustrială de 1 700 kW.
3. Fauser, G. Procese recente în producerea acetileuei din hidrocarburi. În: La Chimica e l'Industria nr. 2, febr. 1960.
4. Trevissoi, C. şi Mazzei, I. Asupra principalelor utilizări ale metanului. În: Metano nr. 3, mart. 1956.
5. Rosendahl, F., Separarea acetilenei. În: Chimie et industrie nr. 3, mart. 1960 şi nr. 5, mai 1961.
6. Bator, I., Comparaţie între indicii tehnico-economici ai diverselor metode de fabricare a acetilenei. În: Prezem. Chem. nr. 2, febr. 1957.

Gh. Frunză şi S. Matache

OBŢINEREA ACRILONITRILULUI PUR PENTRU FABRICAREA FIBRELOR SINTETICE*

Utilizarea tot mai largă a acrilonitrilului în fabricarea fibrelor sintetice impune în prezent exigenţe din ce în ce mai mari acestui produs, care trebuie să îndeplinească condiţia de puritate avansată. Acest aspect determină în mod esenţial calitatea fibrelor obţinute.

Limita de puritate în general acceptată pentru acest monomer, obţinut prin metoda directă din acetilenă şi acid cianhidric, este de 99,7%. Atingerea acestui deziderat, în aparenţă normal, este greu de realizat în practică, întrucît amestecul brut obţinut la sinteză şi supus operaţiilor de purificare conţine 10—12 componenţi, dintre care mulţi cu volatilităţi foarte apropiate [1, 2].

Ceilalţi componenţi prezenţi alături de acrilonitril în proporţie de 0,3% sînt constituiţi de obicei din apă (0,2%) şi metilvinilcetonă şi divinilacetilenă (0,1%) [1, 2, 3]. De remarcat că apa conţinută în monomer nu constuie o impuritate, deoarece polimerizarea se execută într-un amestec apos [6] cu 85—90% apă.

Evitarea celorlalţi produşi este justificată în primul rînd de caracterul lor nesaturat pronunţat, de susceptibilitatea lor mărită faţă de iniţiatorii de polimerizare radicalică, la care este supus monomerul. În esenţă, aceşti produşi generează în condiţiile polimerizării radicali de mare reactivitate, care inhibă polimerizarea, conferă polimerului grad mare de dispersie a macromoleculelor prin întreruperea lanţurilor macromoleculare şi determină apariţia unor structuri reticulare, tridimensionale. Aceste efecte afectează profund prelucrarea propriu-zisă a polimerului şi, în final, calitatea fibrelor poliacrilice obţinute [6].

Procedee şi instalaţii curente de purificare a acrilonitrilului. Dificultăţile acestor procedee

În principalele metode de obţinere a acrilonitrilului care s-au impus industrial în ultimii ani, procedeul sintezei directe din acetilenă şi acid cianhidric continuă să fie preponderent, deşi procedeul de obţinere prin amoxidarea propilenei, mult superior economic, tinde pe zi ce trece spre consacrare [4].

Principalii produşi însoţitori ai acrilonitrilului obţinuţi prin metoda directă, prezenţi în soluţiile prelucrate prin rectificare, sînt prezentaţi în tabela 1, în ordinea punctelor de fierbere [7, 2].

De remarcat că mulţi dintre aceşti produşi formează azeotropi, printre care: acrilonitril-apă (p.f. 70°C), metilvinilcetonă-apă (p.f. 75,8°C), divinilacetilenă-apă (p.f. 75°C) şi alţi compuşi ternari, greu de identificat [2].

Proporţiile în care apar aceşti componenţi sînt diferite şi depind de condiţiile de reacţie, în special de activitatea catalizatorului [2, 1, 4].

O compoziţie tipică a amestecului gazos de componenţi obţinut la sinteză, supus absorbţiei cu apă şi prelucrat prin rectificare, este prezentată în tabela 2 [7]. Excesul de acetilenă utilizat la sinteză şi recirculat, precum şi umiditatea gazelor nu s-au menţionat.

La aceşti compuşi, proveniţi din sinteză, se adaugă în soluţiile supuse rectificării acetilena dizolvată în apă în timpul absorbţiei, precum şi o cantitate suplimentară de lactonitril, provenită din reacţia dintre acetaldehidă şi acid cianhidric.

La celelalte procedee de sinteză, în amestecul gazos mai apar: propionitril (la procedeul Knappsack din acetaldehidă şi acid cianhidric) şi acetonitril,

Tabela 1

Componentul	Punctul de fierbere, °C
Lactonitril	184 (cu descompunere parţială)
Cianopren	135
Apă	100
Divinilacetilenă	84
Metilvinilcetonă	80
Acrilonitril (menţionat pentru comparaţie)	77,8
Cloropren	59
Acid cianhidric	26
Acetaldehidă	21
Monovinilacetilenă	5
Clorură de vinil	−13,9
Acetilenă	−84

Tabela 2

Componentul	% greutate
Acrilonitril	80
Divinilacetilenă şi metilvinilcetonă	6
Acetaldehidă	6
Acid cianhidric	5
Monovinilacetilenă	2
Cloropren	0,5
Lactonitril	0,2
Alţi compuşi (clorură de vinil, cianopren)	restul

* Lucrarea a fost efectuată în cadrul Uzinei de fibre sintetice-Săvineşti.

acroleină și acid cianhidric (la procedeul Sohio prin amoxidarea propilenei) [4].

Soluția diluată, obținută prin absorbția amestecului provenit din sinteza directă, prezentat în tabela 2, conține: 1,5—2,5% acrilonitril, 0,01—0,1% acid cianhidric, restul componenților aflîndu-se la diluțiile corespunzătoare.

Analiza cromatografică a acestui amestec nu se poate executa din cauza diluției mari a componenților, determinîndu-se doar cei doi componenți arătați anterior prin metode titrimetrice. Soluția diluată se supune rectificării în următoarea succesiune de operații, așa cum rezultă din figura 1, care reprezintă linia tehnologică clasică.

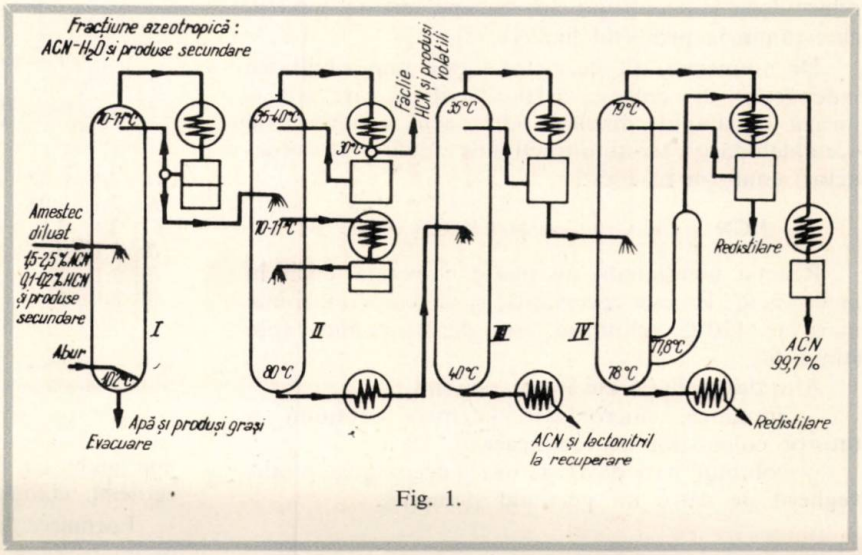


Fig. 1.

Rectificarea se execută în patru coloane principale și două sau trei de recuperare a unor fracțiuni. În cazul în care nu apar deviații mari de la compoziția arătată în tabela 2, se realizează o puritate finală satisfăcătoare.

În coloana *I*, sub antrenare directă cu abur are loc separarea azeotropului acrilonitril-apă (88/12% gr.), la 70°C, împreună cu produșii însoțitori volatili. Lactonitrilul, cianoprenul și apa sînt evacuați de la blazul coloanei la temperaturi de 100—102°C. Azeotropul acrilonitril-apă sub forma unei fracțiuni de vîrf, în care sînt prezenți și produșii secundari menționați, sînt condensați și răciți, realizîndu-se o « spargere » a azeotropului, și într-un vas de separare, pe baza diferenței de solubilitate reciprocă a sistemului acrilonitril-apă, se separă în două straturi.

Faza ușoară (greutatea specifică: $\gamma_r \cong 0{,}8$), constituită din soluția apă și produși secundari în acrilonitril, se prelucrează în continuare ca fracțiune utilă. Faza grea (greutatea specifică: $\gamma_r \cong 1$) se redistilă o dată cu soluțiile diluate, întrucît este o soluție de acrilonitril în apă. Solubilitatea reciprocă a sistemului acrilonitril-apă este redată în tabela 3 [5].

Tabela 3

Temperatura, °C	Acrilonitril în apă, % gr.	Apă în acrilonitril, % gr.
0	7,2	2,1
20	7,35	3,1
40	7,9	4,8
60	9,1	7,6
80	10,8	11,0

Tabela 4

Componentul	% greutate
Acrilonitril	85—90
Apă	3—4
Acid cianhidric	4—5
Acetaldehidă	0,5—1
Divinilacetilenă și metilvinilcetonă	1—2
Monovinilacetilenă	0,5—1
Lactonitril	0,5—1
Cloropren	0,1—0,5
Acetilenă	0,5
Alți produși (clorură de vinil ș.a.)	restul

Fracțiunea utilă care se prelucrează în coloana *II* are compoziția prezentată în tabela 4.

În coloana *II* amestecul prezentat în tabela 4 se separă în următoarele fracțiuni:

— fracțiunea de vîrf la 35—40°C se refluxează în coloană după ce, în prealabil, componenții necondensați la 30°C au fost eliminați din sistem spre o instalație de recuperare sau la o făclie de ardere;

— fracțiunea de mijloc la 70—71°C, cuprinzînd azeotropul acrilonitril-apă, care se răcește separîndu-se în două straturi. Faza ușoară se reintroduce în coloană, faza grea redistilîndu-se o dată cu soluțiile diluate;

— fracțiunea de fund la 80—82°C constituie fracțiunea utilă, conținînd 97—99% acrilonitril, alături de lactonitril, se prelucrează în continuare.

În coloana *III*, prin rectificare sub vid (100—200 torr) se separă o fracțiune liberă de lactonitril pe la vîrful coloanei, iar fracțiunea de fund cu conținut de lactonitril se prelucrează în scopul recuperării. Fracțiunea utilă de la această coloană conține 99—99,5% acrilonitril, alături de produșii secundari însoțitori: acetaldehida, metilvinilcetona și divinilacetilena, acidul cianhidric etc.

Prin prelucrarea acestei fracțiuni în coloana *IV*, se obține un produs rectificat de 99,7—100% acrilonitril. Acest produs constituie monomerul prelucrat prin polimerizare într-o instalație separată.

Pentru evitarea polimerizărilor spontane în instalația de rectificare, se utilizează inhibitori, în concentrații de 0,01% față de acrilonitril: amoniac, hidrochinonă, albastru de metilen ș.a. [7]. Instalația de distilare prezentată principial anterior este complicată, aspect determinat de amestecul inițial supus operației de separare. Dezavantajul principal al acestei instalații îl constituie imposibilitatea îndepărtării din sistem a produșilor cu volatilitate apropiată de a acrilonitrilului, cum sînt: metilvinilcetona, divi-

nilacetilena şi azeotropii lor cu apă sau acrilonitril, care rămîn în produsul final [1, 2].

De asemenea, alt dezavantaj este imposibilitatea îndepărtării din coloană a lactonitrilului care se formează în timpul distilării din acid cianhidric şi acetaldehidă (prezenţi în fracţiunile de vîrf ale coloanelor) conform reacţiei:

$$HCN + CH_3CHO \rightarrow CH_3CH \cdot OH \cdot (CN) \qquad (a)$$

Reacţia menţionată nu poate fi evitată decît în mediu acid. Ea este reversibilă, şi la temperaturi mai mari de 120°C echilibrul este deplasat mult spre stînga [4].

Alte dezavantaje ale instalaţiei sînt:

— greutatea sincronizării în mers continuu a tuturor coloanelor de rectificare;

— volumul mare de aparatură şi necesitatea supravegherii de către un personal numeros.

Procedee şi instalaţii simplificate de purificare a acrilonitrilului

Pe baza unor observaţii legate de compoziţia amestecului diluat iniţial supus purificării, s-a dedus că, în cazul cînd raportul dintre acidul cianhidric şi acrilonitrilul prezenţi depăşeşte o anumită limită, se produce o distanţare neaşteptată între volatilităţile relative ale componenţilor prezenţi în fracţiunea uşoară de la coloana de distilare azeotropă (coloana I, fig. 1), [1, 2].

Acest fenomen permite o separare mult mai eficace încă în primele faze ale distilării, distanţîndu-se, după cum s-a arătat, punctul de fierbere al fracţiunii care conţine azeotropul acrilonitril-apă şi produşii uşor volatili de punctul de fierbere al fracţiunilor

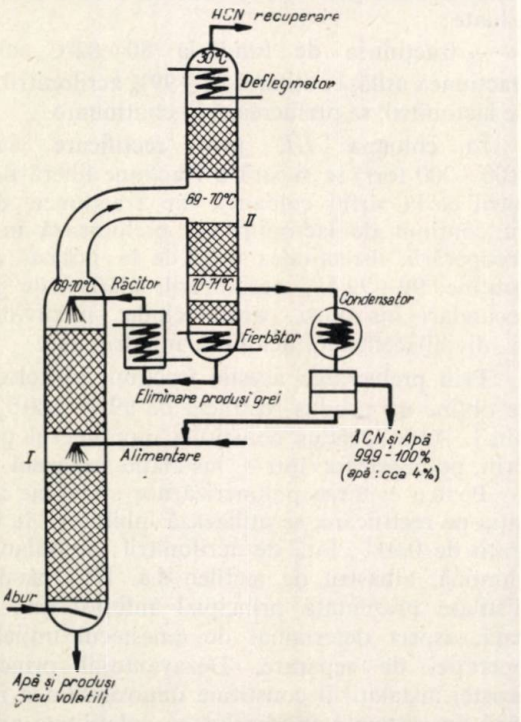


Fig. 2.

Tabela 5

Amestec	Concentraţia componenţilor, %					Observaţii
	ACN	HCN	MVC + DIVA	MOVA + AA	Apă + alţi componenţi	
A	2,1	0,02	0,15	0,17	restul	Apa ≅ 97,5% — 96,6%
B	2,1	0,03	0,15	0,17	restul	
C	2,1	0,1	0,15	0,17	restul	
D	2,1	0,2	0,15	0,17	restul	
E	2,1	0,4	0,15	0,17	restul	
F	2,1	1	0,14	0,17	restul	

ACN — acrilonitril; HCN — acid cianhidric; MVC — metilvinilcetonă; DIVA — divinilacetilenă; MOVA — monovinilacetilenă; AA — acetaldehidă.

mai grele, cu conţinut de metilvinilcetonă, divinilacetilenă, cianopren ş.a.

Formarea lactonitrilului conform ecuaţiei (a) nu se poate evita. În schimb, eliminarea sa din sistem se poate realiza în practică, aşa cum rezultă din schema prezentată în figura 2.

Procedeul conform schemei pleacă de la soluţii în care există o cantitate de 8—20% acid cianhidric faţă de acrilonitril, respectiv raporturi HCN/acrilonitril de aproximativ 0,1—0,2. Separarea fracţiunii care conţine azeotropul acrilonitril-apă împreună cu acidul cianhidric prezent iniţial şi a acetaldehidei nereacţionate la lactonitril se face pe la vîrful unei coloane identice cu cea din procedeul clasic.

Fracţiunea grea formată din lactonitril, metilvinilcetonă şi divinilacetilenă pe baza volatilităţilor mai scăzute este eliminată pe la partea inferioară a coloanei, o dată cu apa.

Amestecul de vapori care formează fracţiunea uşoară în coloana principală *I* trece într-un braţ lateral *II*, care are rolul de a îndepărta prin rectificare suplimentară produşii uşori care însoţesc azeotropul acrilonitril-apă, în speţă acidul cianhidric, acetaldehida ş.a. Acest braţ lateral mai are rolul de îndepărtare a lactonitrilului, care se formează în sistem prin reintroducerea acestuia în coloana principală *I*, unde se alătură fracţiunilor grele evacuate pe la partea inferioară.

Din braţul lateral *II* fracţiunea utilă este preluată din faza de vapori, condensată şi răcită după procedeul utilizat şi la instalaţia clasică, obţinîndu-se după « spargerea » azeotropului un produs liber de produşii secundari nedoriţi: metilvinilcetona şi divinilacetilena.

Produsul util, care în acest caz este o soluţie de apă în acrilonitril, se poate prelucra ca atare în instalaţia de polimerizare, deoarece îndeplineşte şi condiţia de omogenitate.

Eficacitatea coloanei duble descrise şi simplitatea ei constituie avantaje care pledează pentru aplicarea ei în instalaţiile de purificare a acrilonitrilului.

Partea experimentală

În lucrările experimentale s-au efectuat următoarele operaţii:

A. Separarea prin rectificare într-o instalaţie de laborator, prezentată în figura 3, a unor amestecuri

diluate de acrilonitril și compușii însoțitori, obținuți la sinteza directă din acetilenă și acid cianhidric, în prezența unor cantități variabile de acid cianhidric. Amestecurile astfel preparate sînt arătate în tabela 5. S-a urmărit prin analiză cromatografică și chimică variația concentrației componenților divinilacetilenă și metilvinilcetonă, separați în condițiile prezenței acidului cianhidric în:

a) faza de vapori a fracțiunii azeotropice de la vîrful coloanei *I*. Compoziția fracțiunii este prezentată în tabela 6;

b) în faza lichidă a fracțiunii obținute după rectificare completă și separată, după răcire și condensare. Compoziția fracțiunii este prezentată în tabela 7.

Coloana *I* are o eficiență de 15 talere teoretice, iar coloana *II* de 25 talere teoretice. Preluarea fracțiunii azeotropice din coloana *II* s-a făcut aproximativ la 2/3 din înălțimea efectivă, iar alimentarea în coloana *I* la aproximativ 2/3 din înălțime. Regimul termic de lucru este arătat în figura 3.

Întrucît la primele încercări s-au înregistrat polimerizări spontane în porțiunea superioară a coloanei *I* și în întreaga coloană *II*, s-au utilizat ca inhibitori de polimerizare acidul acetic și albastrul de metilen în proporție de 100 p.p.m.

Figura 4 reprezintă curbele variației conținutului în (MVC + DIVA), funcție de raportul HCN/ACN.

Separarea prin rectificare în instalația din figura 3 s-a executat prin prelucrarea amestecurilor existente în vasul *1* de capacitate 15 000 ml și alimentare continuă în coloana *I*, cu un debit de circa 1 200 ml/h. Soluția se preîncălzește în aparatul *2*. Produsul de blaz al coloanei *I* se evacuează la o instalație de denocivizare. Produsul de vîrf al coloanei *II* necondensat în deflegmatorul *4* se neutralizează într-un vas de absorbție *2* cu soluție de NaOH.

Tabela 6

Componentul	Compoziția fazei de vapori la vîrful coloanei de distilare azeotropă (punct de probe *P*-1), în amestecuri, %					
	A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*
ACN	82,0	83,1	81,0	77,3	70,6	54,0
Apă	10,8	10,0	10,3	11,0	11,0	9,5
HCN	0,9	1,3	4,4	8,2	16,0	33,0
MVC + DIVA	2,8	2,2	0,8	0,2	0,1	0,1
AA + MOVA	3,2	3,3	3,4	3,1	3,2	3,0
Alți componenți	restul					

Tabela 7

Componentul	Compoziția fazei lichide după separarea fazelor din azeotrop (punct de probe *P*-2) la 20°C, în amestecuri, %					
	A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*
ACN	96,3	96,2	96,5	96,3	96,6	96,8
Apă	3,3	3,5	3,15	3,4	3,2	3,1
HCN	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02
MVC + DIVA	0,3	0,24	0,18	0,1	0,08	0,05
AA + MOVA	0,05	0,04	0,05	0,03	0,02	0,02
Alți componenți	restul					

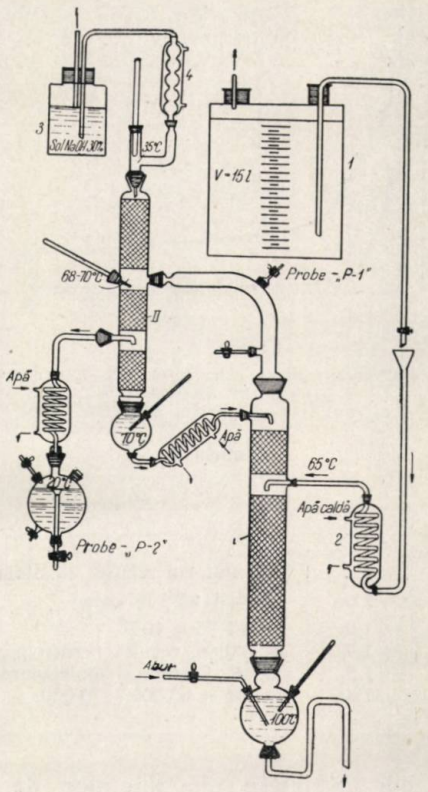


Fig. 3:
1 — vas de capacitate 15 l; *2* — aparat; *3* — vas de absorbție; *4* — deflegmator.

B. Fracțiunile obținute în instalația de rectificare au fost supuse unei polimerizări standard, conform rețetei: într-un balon rotund de 2 500 ml prevăzut cu termometru și agitator și cu refrigerent ascendent plasat pe o baie de apă termostatată la 52°C, s-a preparat un amestec format din 1 850 ml apă distilată și 200 ml monomer provenit din probele *A*, *B*, *C*, *D*, *E*, *F*. Separat se fac două soluții pentru sistemul de inițiere:

— 1,5 g $S_2O_8K_2$ și 50 ml apă distilată;

— 2,6 g $S_2O_5Na_2$ și 50 ml apă distilată.

Se aduce, cu ajutorul soluției de acid sulfuric 2*n*, la *p*H = 3,5 și se adaugă soluțiile de inițiatori. După 60 min, pentru oprirea polimerizării, se aduce cu soluție NaOH la *p*H = 8,5. Se răcește suspensia de polimer, se spală cu apă, se filtrează și se usucă în etuvă. Din polimerul obținut s-au preparat soluții de concentrație $c = 0{,}3\,\%$ prin dizolvarea a 0,15 g polimer uscat în 50 ml DMF. După dizolvare se determină viscozitățile relative la 20°C pentru soluțiile provenite din probele *A*, *B*, *C*, *D*, *E*, *F*, cu ajutorul viscozimetrului Ostwald, prin determinarea timpului de scurgere a solventului și soluției de polimer. Cu ajutorul tabelelor de convertire [7] se determină din valoarea viscozității relative $\eta_r = \frac{T_{soluție}}{T_{solvent}}$, valoarea viscozității intrinsece $[\eta]$. Această mărime este o măsură a capacității optime de filare a polimerului și un indiciu pentru calitatea fibrelor poliacrilice obținute. În tabela 8 sînt menționate valorile

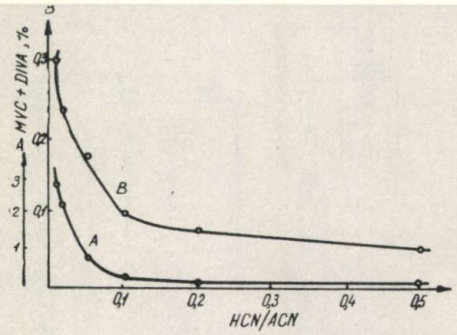


Fig. 4:
A — în fracțiunea separată coloana *II P*-2; *B* — în fracțiunea azeotropă vîrf coloana *I P*-1.

Tabela 8

Proba	$[\eta]$	Observații
A	2,2	Cu ajutorul relației lui Staudinger;
B	2,0	$[\eta] = k.M^a$, în care:
C	1,9	$k = 1{,}75 \times 10^{-3}$
D	1,7	$a = 0{,}66$, rezultă pentru probele
E	1,5	*D*, *E*, *F* greutăți moleculare medii
F	1,4	de $M = 60\,000 - 70\,000$.

viscozităților intrinsece ale soluțiilor de polimer pentru probele *A*, *B*, *C*, *D*, *E*, *F*.

Concluzii

Din analiza rezultatelor obținute în lucrările experimentale rezultă următoarele:

1. Separarea amestecurilor diluate de componenți obținute în sinteza acrilonitrilului prin procedeul direct din acetilenă și acid cianhidric este mult îmbunătățită prin prezența HCN în amestec.

2. Cu cît raportul HCN/ACN din amestec este mai mic, la aceeași cantitate de acrilonitril inițial, cu atît este mai mare diferența dintre volatilitățile fracțiunii azeotrope ACN—apă și volatilitățile fracțiunilor celorlalți produși secundari grei: MVC, DIVA, cianopren, lactonitril și alții.

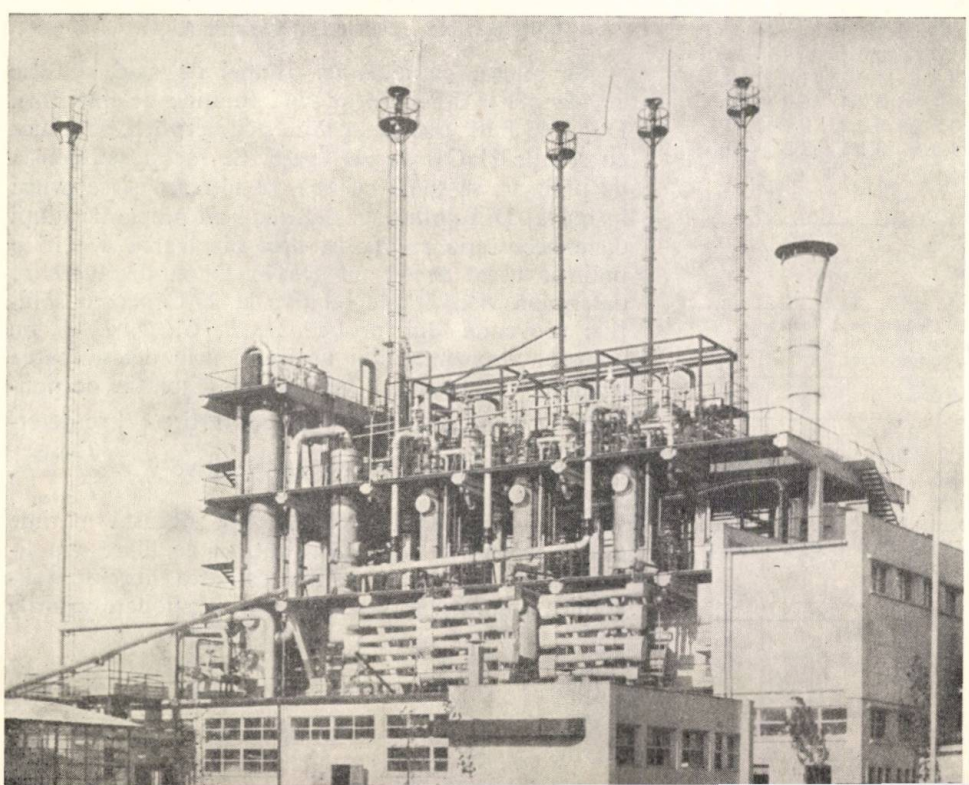
3. Conținutul în produși secundari nesaturați, ca: MVC și DIVA în monomer, este cu atît mai scăzut, cu cît conținutul de HCN prezent în timpul rectificării este mai mare, obținîndu-se produși cu puritate avansată (probele *D*, *E* și *F*).

4. Eliminarea produșilor greu volatili: lactonitril, divinilacetilenă, metilvinilcetonă și alții, se poate face în timpul rectificării prin reintroducerea unei fracțiuni din coloana suplimentară de rectificare în coloana de distilare azeotropă, așa cum rezultă din figurile 2 și 3.

5. Monomerul obținut prin rectificarea amestecurilor diluate în prezența unei cantități de acid cianhidric corespunzătoare unui raport HCN/ACN = = 0,1—0,2, dă prin polimerizare un produs optim pentru prelucrarea fibrei, caracterizat prin valori ale viscozității intrinsece $[\eta] = 1{,}4-1{,}7$.

Bibliografie

1. În: Brevet R.P.R. nr. 42552, 1964.
2. În: Brevet francez nr. 1247801, 1960.
3. În: Brevet S.U.A. nr. 1013672, 1952.
4. Sherwood, D. W. În: The Industrial Chemist, nr. 5, mai 1963 p. 242—245.
5. Davies, Widman. În: Ind. Eng. Chem., 37, 1945, p. 482.
6. *** Man — made Textile Encyclopedia, New York, London, Textile Book Publishers, Inc., 1959, p. 37.
7. *** Date experimentale și încercări executate la instalația-pilot Melana de la U.F.S.-Săvinești.



Instalația de acrilonitril de la Uzina de fibre sintetice — Săvinești

C. I. Georgescu

REDUCEREA CONTINUĂ, PRIN PROIECTARE, A COSTULUI MAŞINILOR ŞI UTILAJELOR*

De obicei, maşinile şi utilajele sînt elementul căruia îi corespunde cota-parte cea mai importantă din mărimea unei investiţii industriale, astfel încît preocuparea reducerii continue a costului acestora trebuie să constituie una dintre sarcinile principale ale proiectării.

Această reducere se poate obţine *prin proiectare:* prin reducerea costului proiectului propriu-zis, privitor la maşina sau utilajul în cauză şi *prin reducerea costului realizării fizice* a maşinii sau utilajului respectiv, ca urmare a soluţiilor constructive date în proiect, a tehnologiei de executare fizică indicată, a dimensionărilor judicioase, a materialelor de construcţie preconizate etc.

Reducerea costului proiectului propriu-zis

Aceasta poate fi obţinută numai printr-o judicioasă organizare a muncii de proiectare, şi anume:

— prin buna alcătuire şi organizare a unităţilor de proiectare;

— prin întocmirea unor programe de lucru judicioase, pe intervale de timp apreciabile şi care să fie judicios urmărite pentru realizare;

— prin specializarea proiectanţilor şi unităţilor de proiectare;

— prin crearea unor reglementări interne judicioase (metodologie de proiectare şi conţinut etc.);

— prin organizarea întocmirii proiectelor, astfel încît să facă posibilă refolosirea ulterioară a lor fie integrală, fie chiar numai a unora dintre părţile (subansambluri, elemente) care le compun; normalizare-tipizare;

— prin documentare judicioasă, bazată mai ales pe indici tehnico-economici;

— prin folosirea pe scară largă a calc-ozalidului;

— prin judicioasa aplicare-folosire a normelor republicane de timp, pentru proiectarea de maşini şi utilaje;

— prin ridicarea continuă a calităţii proiectelor etc.

Alcătuirea şi organizarea unităţilor de proiectare. Proiectarea economică şi de calitate nu poate fi făcută decît *pe specific.* Fiecare ramură industrială îşi întocmeşte proiectele de maşini şi utilaje care îi sînt specifice, pînă la faza de adîncire care face posibilă — fără echivoc — executarea fizică a maşinilor şi utilajelor în cauză de către uzinele metalurgice în al căror specific intră acestea, pe categorii.

Încadrarea proiectării acestor obiecte în unităţi mari de proiectare (sectoare, institute) duce la posibilitatea proiectării pe specific, în colective specializate şi, prin aceasta, la ieftinirea proiectării.

Nu întotdeauna sînt posibile crearea şi existenţa numai a unor mari unităţi de proiectare, deoarece este necesar să se pornească, dacă se poate cît mai uniform şi mai obligatoriu, de la celula de bază a proiectării: grupa sau colectivul de proiectare.

Se pare că în proiectarea de maşini şi utilaje este mai uşor decît în alte ramuri ale proiectării să se organizeze munca de proiectare pe specificul adîncit, adică pe o specializare mai avansată, de aceea şi plecarea de la o celulă de bază conturată oarecum uniform este mai uşoară.

O astfel de celulă sau grupă de bază trebuie să cuprindă proiectanţi ingineri, proiectanţi neingineri şi desenatori. Numărul de componenţi ai fiecărei categorii este funcţie de tipul maşinilor (sau părţilor de maşini) de proiectat, precum şi de fazele conţinute de proiectarea curentă în cadrul unităţii din care face parte grupa în cauză, astfel încît fazele respective să fie acoperite fără oscilaţii pronunţate de solicitare a oamenilor. Pe de altă parte, numărul de componenţi ai fiecărei grupe trebuie să nu fie mai mare decît acela care poate fi îndrumat, coordonat şi controlat de şeful grupei.

Mai multe grupe de proiectare constituie un atelier (serviciu) de proiectare, iar mai multe ateliere constituie un sector sau chiar un institut de proiectare.

În conformitate cu prevederile reglementărilor în vigoare şeful unui atelier de proiectare *poate fi ajutat* în munca de coordonare şi control de un inginer proiectant de specialitate, ca să poată asigura funcţionarea normală, corectă, a unităţii respective.

În uzinele producătoare de maşini şi utilaje se asigură, de obicei, controlul dublu al produselor: un prim control, intern, care se face în cadrul unităţii (echipă, atelier, secţie etc.) care a realizat produsul; şi un al doilea control, făcut de un organ (C.T.C.) exterior unităţii care l-a realizat şi care ţine direct de conducerea uzinei. În proiectare se poate considera ca minimală nevoia asigurării a două controale: controlul I, ca sarcină a şefului colectivului care întocmeşte proiectul, şi controlul II, ca sarcină a conducerii atelierului etc. din care face parte colectivul respectiv.

Întocmirea unor programe judicioase de lucru. Aceasta asigură o desfăşurare fără piedici şi planificată a lucrărilor repartizate unei unităţi de proiectare.

Cu cît este mai lung intervalul de timp pentru care se poate întocmi un program de lucru (trimestru, semestru, an), cu atît munca unităţii în cauză decurge mai bine, evitîndu-se înghesuirea prea multor termene de predare către sfîrşitul intervalului. Programele pe termen lung permit alternarea lucrărilor şi termenelor astfel încît să prilejuiască o cadenţă cît mai uniform susţinută a lucrului zilnic şi o succesiune cît mai corectă, mai uniformă şi mai spaţiată a termenelor de predare a proiectelor programate.

Specializarea proiectanţilor şi unităţilor de proiectare are ca scop întocmirea unor proiecte de calitate cît mai ridicată, în intervale de timp cît mai scurte. Calitatea ridicată asigură nu numai comparaţia cu nivelul mondial atins de construcţiile similare, ci şi realizarea cît mai economică, la noi în ţară, a utilajelor proiectate.

Specializarea proiectanţilor este obţinută prin încadrarea lor în unităţi de proiectare cu profil precis.

Marile unităţi de proiectare (institute, sectoare) au — prin însăşi forţa lucrurilor — obligaţia de a dispune atît de ateliere sau servicii de proiectare specializate, cît şi, în primul rînd, de grupe (colective de proiectare) specializate, cu profil precis.

Specializarea proiectanţilor şi unităţilor de proiectare este obţinută cu atît mai repede şi mai sigur cu cît li se asigură un contact strîns cu terenul, posibilitatea — de altfel legiferată — a «exercitării dreptului de autor» (adică se creează obligaţia şi posibilitatea urmăririi realizării utilajelor pe care le-au proiectat şi a rezultatelor obţinute în cursul probelor şi exploa-

* Lucrare susţinută la Sesiunea de referate IPROCHIM-IPRAN, Bucureşti, 3—4 iulie 1964.

tării acestor utilaje) şi posibilitatea unui schimb larg de experienţă cu organe similare din alte ţări, evoluate din punct de vedere tehnico-industrial.

O specializare oarecum rapidă, dar destul de izbutită, a proiectanţilor, se realizează şi prin întocmirea de referate (monografii) de către aceştia, pe categorii de utilaje sau pe utilaje speciale, respectiv specifice, singularizate, în cadrul cărora să se epuizeze literatura de specialitate, literatura nouă fiind neapărat necesară, urmată de dezbaterea referatelor într-un cadru cît mai larg.

Întocmirea de reglementări interne judicioase. În primul rînd este vorba de existenţa unei metodologii de proiectare, scrise, în care să fie precizate următoarele:

— conţinutul proiectului (sau documentului înlocuitor) pentru fiecare fază de proiectare în parte, gradul de adîncire, prezentarea, cum trebuie să fie întocmite elementele componente;

— documentaţia existentă care trebuie să fie folosită şi cum trebuie să fie folosită;

— importanţa indicilor tehnico-economici;

— fluxul de proiectare pentru unitatea de proiectare în cauză, pentru cunoaşterea fără echivoc a organelor şi căilor de circulaţie, corespunzătoare documentelor şi fazelor proiectării;

— cum trebuie întocmită documentaţia economică a proiectelor;

— cum şi de cine trebuie să fie făcut controlul proiectelor şi la ce grad de adîncire;

— cum trebuie privită şi rezolvată problema refolosirii de proiecte şi de părţi de proiecte existente etc.

Întocmirea proiectelor astfel încît să prilejuiască refolosiri (refolosire totală, refolosiri parţiale) normalizare, tipizare. Poate şi trebuie să fie realizată datorită economiei de ore de proiectare pe care o poate prilejui şi datorită economiei posibile la costul utilajului, prin execuţia repetată a unor părţi de utilaje, respectiv a unor utilaje întregi, precum şi datorită mai sigurei realizări a calităţii proiectelor şi execuţiei de uzină prin această repetare. Evident, refolosirea de proiecte întregi se realizează mai greu, fiind mai probabilă refolosirea repetată a unor părţi de proiecte (subansambluri, elemente).

Astfel, în cadrul proiectării de cărucioare pentru transportul de materiale şi piese, înăuntrul secţiilor sau între secţiile unei uzine, este necesar ca roţilor pivotante, respectiv nepivotante, dispozitivelor de legare etc. să li se asigure o individualitate distinctă, deoarece ele pot fi repetate pe diferite tipuri de cărucioare şi între anumite limite de încărcare.

Cu alte cuvinte trebuie avută în vedere importanţa proiectării pe subansambluri (şi chiar detalii, repere) distincte ori de cîte ori se poate intui existenţa posibilităţilor ulterioare de refolosire a lor, nelegată neapărat de refolosirea întregului ansamblu.

Sînt unele subansambluri (de exemplu în cazul industriei chimice etc., unele tipuri de cuplaje, indicatoarele de nivel cu tub, robinetele, cutiile de etanşare etc.), şi mai ales unele detalii (de exemplu flanşele pentru recipiente, conducte, ţevi) atît de des întîlnite încît proiectarea lor ca subansambluri sau detalii distincte, repede găsibile pentru refolosiri, nu mai este suficientă. Se impune normalizarea (şi chiar standardizarea) lor, mergînd pînă la desene-tip şi tabele dimensionale, corespunzînd la trepte de presiune, diametre nominale, dimensiuni, forme şi tipuri constructive, calităţi de suprafeţe, cazuri şi locuri de folosire mai indicate etc. precise, care să elimine nevoia proiectării — desenării lor şi să permită concentrarea producerii lor în serie mare, pe ţară, de un număr mic de uzine, obţinîndu-se o calitate optimă şi costuri minime.

Este evident că posibilitatea refolosirii de elemente şi de organe de maşini şi utilaje este mult mai vastă decît refolosirea de proiecte întregi de maşini şi utilaje, astfel încît această posibilitate trebuie organizată mai întîi de unităţile şi organizaţiile de proiectare, împingînd organizarea pînă la normalizare şi standardizare.

Astfel, se poate preciza că pentru recipientele cilindrice (cu sau fără presiune) folosite curent în sectoarele chimic, chimico-farmaceutic, alimentar, petrolier, petrochimic, de industrie uşoară etc. au fost întocmite norme interne, precizînd forme şi dimensiuni, pentru mantale, funduri, flanşe, guri de vizitare, ferestre de observaţie (vizoare), contraplacări, suporţi, cutii de etanşare, indicatoare de nivel, norme interne de calcul etc. O parte dintre aceste norme interne (N.I.) au şi devenit standarde de stat, iar transformarea în standarde de stat a celorlalte este în curs.

În proiectarea de maşini şi utilaje, proiectare cu o gamă mare de tipuri, este mai puţin posibilă realizarea de proiecte-tip decît în unele ramuri industriale, cum ar fi ramura construcţiilor; totuşi, în proiectarea de maşini-unelte de exemplu, există posibilitatea tipizării de maşini, deci a întocmirii de proiecte-tip.

O anumită manieră de a întocmi proiecte-tip, de maşini şi utilaje, există şi pentru unele categorii de astfel de obiecte. Astfel, în ramura chimică, chimico-farmaceutică, alimentară etc. se pot întocmi proiecte-tip de recipiente cilindrice cu sau fără presiune, pe diametre nominale, cubaje nominale şi presiuni nominale date (şi normalizate), cu armături şi legături normalizate şi aşezări ale lor de un singur fel, precizîndu-se — de la caz la caz — pe copiile de ozalid sau pe originalele special trase pe calc-ozalid după originalele proiectelor-tip, ce aşezări (poziţii) de armături sau legături trebuie realizate la asamblare, altfel decît în proiectul-tip, şi cum anume. Sau, de la caz la caz, dacă sînt în joc modificări de poziţie neînsemnate, se pot copia proiectele-tip pe calc-ozalid şi se pot opera modificările necesare răzînd cu lama (sau cu şabărul) părţile care trebuie modificate, redesenînd apoi — corespunzător — porţiunile rase etc.

Documentarea judicioasă este neapărat necesară asigurării întocmirii unor proiecte de calitate, corespunzînd unor utilaje care să reprezinte stadiul cel mai nou al tehnicii, în domeniul respectiv, şi chiar un pas înainte, care se datoreşte pregătirii, experienţei şi intuiţiei proiectantului.

Orice proiectare de maşini sau utilaje trebuie ca, imediat după studierea atentă a temei (fişei tehnice de proiectare) primite, să înceapă printr-o documentare adîncită în problemă, pentru a se cunoaşte realizările similare, la zi, pe plan general (mondial), precum şi caracteristicile lor tehnico-economice (indici), şi anume:

— lei pentru kilogramul de utilaj în cauză;

— lei, respectiv kilograme, pe metrul liniar de utilaj de transport;

— kilograme de utilaj pe unitatea de material prelucrat (debitat);

— gabarite pentru capacitatea (de lucru) cerută utilajului;

— puterea de instalat, în kW, pe unitatea de greutate de utilaj, respectiv în kW pe unitatea de material prelucrat (debitat) de utilajul în cauză.

Documentarea serioasă duce şi la conturarea unor soluţii izbutite care prilejuiesc execuţii de uzină simplificate, evitarea folosirii de materiale deficitare etc.

În principiu, documentarea numai după manuale şi chiar reviste de specialitate nu este suficientă şi trebuie să fie completată cu aceea, mai nouă, oferită de referatele de specialitate. Tehnicitatea şi economicitatea utilajelor care trebuie proiectate nu duc la concluzii în întregime valabile, dacă nu sînt comparate cu tehnicităţi şi economicităţi care corespund unor utilaje produse recent de întreprinderi sau uzine a căror seriozitate şi specialitate sînt cunoscute pe plan larg.

O documentare serioasă, şi în acelaşi timp obligatorie, constă din cercetarea fişelor tehnice de documentare, pentru utilaje similare, proiectate în ţară, deoarece posibilitatea refolosirii — în proiectare — a proiectelor existente şi corespunzătoare din punct de vedere tehnico-economic trebuie să facă parte întotdeauna din preocupările proiectantului.

Ţinerea unei legături strînse cu terenul, cu producţia în ramura interesată, încă de la începutul proiectării, trebuie considerată obligatorie. O proiectare ruptă de realităţile ramurii respective de producţie nu poate avea rezultate izbutite nici pentru proiectant, nici pentru colectivitate.

De exemplu:

— La Uzina chimico-metalurgică din Copşa-Mică s-a realizat, cu zece ani în urmă, o instalaţie (denumită Waelz I) pentru obţinerea de oxid de zinc din cenuşa rezultată de la o altă instalaţie tehnologică; din această instalaţie a făcut parte şi un răcitor tubular, cu circuit lung şi suprafaţă mare, pentru gazele fierbinţi încărcate cu granule şi praf de oxid de zinc, în care se depune o bună parte din oxidul de zinc conţinut în gaze şi se realizează o răcire simţitoare a gazelor, ca să poată fi trecute apoi printr-un filtru cu saci, şi el de mare suprafaţă, în care se completează desprăfuirea gazelor, care ies apoi în atmosferă.

— Cu cinci ani mai tîrziu s-a cerut dublarea liniei tehnologice Waelz, printr-o a doua linie identică; proiectantul (institutul IPROCHIM din Bucureşti), analizînd atît elementele de proces tehnologic, cît şi rezultatele obţinute în exploatare cu utilajele liniei Waelz I, a ajuns la concluzia că pentru linia Waelz II răcitorul tubular poate fi redus la jumătate fără nici un risc, lucru care s-a şi realizat printr-un proiect reconsiderat, rezultatul fiind o economie de circa 80 t oţel (circa 40% din greutatea utilajului de la linia I) şi o reducere a investiţiei (economie la utilajul menţionat) de circa 650 000 lei.

Refolosirea de proiecte existente sau de părţi de proiecte existente duce la o economisire considerabilă a fondului de timp al unităţilor de proiectare, în sensul că timpul necesar găsirii şi avizării refolosirii unui proiect existent sau unor părţi de proiect este mult mai scurt decît cel necesitat de o proiectare nouă.

Volumul refolosirilor, raportat la fondul de timp al proiectării, este cu atît mai mare cu cît se face o proiectare *pe specific*, deoarece — în acest caz — se pot cunoaşte mult mai bine problemele proiectării, se poate realiza o acţiune mai largă de normalizare — tipizare, se poate intui şi aplica pe o scară mai largă principiul întocmirii proiectelor cu ansambluri şi subansambluri refolosibile.

Refolosirile asigură totodată şi calitatea ridicată a proiectelor, deoarece — în majoritatea cazurilor — proiectele refolosite au şi fost realizate fizic, utilajelor respective îmbunătăţindu-li-se, între timp, eventualele scăderi.

Proiectanţii trebuie să aibă obligaţia ca, pe linie tehnică corectă, să uzeze în cît mai mare măsură volumul de proiecte de maşini şi utilaje existente în ţară. De aici importanţa fişelor tehnice de documentare, a fişierelor care este necesar să existe în unităţile de proiectare mai importante şi a unei analizări serioase a temelor de proiectare, pentru a se ajunge la concluzia posibilităţii unor refolosiri judicioase.

Este bine, de asemenea, ca refolosirile să fie controlate, după cum sînt şi proiectele, în care scop fiecare refolosire urmează să facă obiectul unei piese scrise, care poate fi denumită « aviz de refolosire », care să fie multiplicată în tot atîtea exemplare ca şi proiectul refolosit, pentru a fi livrate, împreună cu acestea beneficiarului.

Folosirea extinsă a calc-ozalidului poate duce la economisiri importante ale fondului de timp al proiectării.

Într-adevăr, trimiterea pe calc-ozalid, la uzinele executante de maşini şi utilaje, a normelor interne (N.I.) întocmite pe specific de unităţile de proiectare ajută aceste uzine să heliografieze numărul strict necesar de copii drept desene de piesă (de detaliu, de execuţie), scutind existenţa stereotipă a unui număr mult mai mare de copii (pe ozalid) după aceste N.I. în cadrul seturilor de proiecte livrate execuţiei.

Există cazuri numeroase în care nu sînt posibile refolosiri cvasi-totale decît numai după operarea unor modificări în timp scurt ca ore de proiectare, pe desenele unor proiecte existente. Tragerea acestor proiecte la heliograf, pe calc-ozalid, dă posibilitatea obţinerii rapide a unor originale pe care să se facă modificările necesare, pentru a se obţine proiecte noi, cu o economisire la maximum a fondului de timp al proiectării. Se rad, cu lama sau şabărul, părţile care nu corespund şi se refac, în creion sau tuş, astfel încît să corespundă situaţiilor noi, se dau alte numere de proiect şi titulaturi corespunzătoare, semnînd — în căsuţele indicatoarelor desenelor astfel obţinute — persoanele a căror responsabilitate este afectată de noua situaţie. Acelaşi procedeu se poate aplica şi documentelor scrise care fac parte din proiectele respective.

Judicioasa aplicare a normelor republicane de timp, în proiectarea de maşini şi utilaje. O aplicare a normelor de timp contribuie la mobilizarea izbutită în muncă a personalului proiectării şi la înlăturarea oricăror înclinări spre subiectivism, în încadrarea — uneori aprecierea — parametrilor care duc la numărul de ore normate.

Astfel, proiectarea în serie de către un proiectant a unor utilaje de acelaşi tip constructiv trebuie să atragă o reducere a normării utilajelor proiectate faţă de aceea corespunzătoare capului de serie. La fel cînd proiectarea se face în grupe (colective) de proiectare de specialitate, normarea nu poate fi aceeaşi cu aceea cuvenită proiectării pe nespecific a aceloraşi utilaje.

Normarea ar trebui să corespundă calificativului « bine » din punctul de vedere al calităţii minimale la care ar trebui realizat proiectul, iar post-normarea ar trebui să ţină seamă de nota de calitate efectiv obţinută de proiect (documente scrise, documente desenate). În felul acesta s-ar stimula şi străduania personalului proiectării de a nu se mulţumi cu proiecte sub calificativul « bine », rămînînd ca celelalte două calificative, « foarte bine » şi « excepţional », să fie recompensate prin plusuri de premiere corespunzătoare calităţii ridicate.

Ridicarea continuă a calităţii proiectelor. S-a mai precizat faptul că dacă în producţia de uzină metalurgică obiectele confecţionate sînt supuse unui dublu control (controlul I în unitatea care le-a produs şi controlul II în cadrul C.T.C. al uzinei), cu atît mai mult proiectele după care se execută astfel de obiecte este bine ca să fie supuse unui dublu control: control I în cadrul colectivului care le-a produs şi control II în cadrul atelierului (serviciului) din care face parte grupa de proiectare în cauză. O avizare obligatorie, din punct de vedere tehnico-economic, se face — conform prevederilor H.C.M. 1248—1962 — în cadrul sfatului tehnic al unităţii de proiectare, respectiv în comisia tehnică internă (C.T.I.) a instituţiei de proiectare respective.

Este evident că un control tehnic lipsit de un nivel tehnic ridicat nu poate contribui la ridicarea calităţii proiectelor şi nici nu este de conceput.

Calitatea face ca proiectele să fie realizate mai greu în unităţile respective de proiectare, şi mai uşor realizabile în uzină, cu materiale mai adecvate condiţiilor generale ale mediului şi să genereze pentru producţie maşini şi utilaje cu eficienţă ridicată.

Alte observaţii legate de reducerea costului proiectelor propriu-zise. Pentru ca să poată fi folosit în mod judicios fondul de timp al proiectării este necesar ca şi înzestrarea cu sculele de lucru şi rechizitele de care este curent nevoie să fie judicioasă.

Astfel, planşetele, cutiile de compasuri, sculele pentru scrierea cu tuş, hîrtia de desen, creioanele, gumele etc. trebuie să ajute pe personalul de proiectare pentru a-şi duce munca în chip corect, fără a-i pricinui întreruperi, împiedicări de realizare a unei prezentări corecte şi frumoase etc.

Trasul în tuş al desenelor şi scrierea cu tuş a cifrelor de cotă, a tabelelor de componenţă şi indicatoarelor, a notelor şi observaţiilor de pe desene etc. răpesc mult timp; echiparea personalului de proiectare cu tocuri-rezervoare pentru tuş şi garnituri de peniţe pentru diferitele grosimi de linii, precum şi de litere şi cifre în raport cu dimensiunea lor nominală duce şi ea, desigur, la un cîştig de cîteva procente din fondul de timp corespunzător desenatorilor şi unei părţi din proiectanţi.

În prezent, în R.P.R. proiectarea este o muncă de masă, astfel încît se poate considera că producerea în ţară a unor garnituri de lucru pentru tuş, gen « Graphos », ar fi indicată. De asemenea, ar fi indicată confecţionarea în ţară a minelor de creion necesare, confecţionarea creioanelor mecanice făcîndu-se de mai mulţi ani în R.P.R.

Reducerea prin proiectare a costului confecţionării de uzină a maşinilor şi utilajelor proiectate

Poate fi obţinută ca o consecinţă a unei proiectări judicioase, făcută în condiţiile analizate şi care să se răsfrîngă asupra următoarelor laturi ale problemei:

— cunoaşterea posibilităţilor de realizare a uzinelor metalurgice profilate pentru utilajele în cauză şi întocmirea proiectelor pentru aceste utilaje, astfel încît executarea de uzină a utilajelor proiectate să fie corect posibilă;

— folosirea de materiale indigene corespunzătoare, alese astfel încît să ducă la scăderea costului utilajelor;

— folosirea de cordoane de sudură cu coeficienţi de rezistenţă cît mai ridicaţi;

— prevederea tratamentelor termice strict necesare;

— evitarea folosirii de materiale deficitare;

— asigurarea judicioasă, din punct de vedere tehnico-economic, a protecţiei împotriva coroziunii;

— extinderea folosirii materialelor plastice;

— evitarea de prelucrări pretenţioase, fără a fi neapărat necesare;

— includerea, în proiecte, de subansambluri şi elemente normalizate, tipizate, standardizate etc.

Cunoaşterea posibilităţilor de realizare a uzinelor metalurgice special profilate este necesară pentru ca proiectele care se întocmesc să nu fie rupte de realitatea posibilităţilor de realizare fizică a utilajelor proiectate. Este evident că proiectarea se adaptează mai uşor, mai rapid ultimelor realizări ale tehnicii decît uzinele metalurgice, în cazul cărora această adaptare este legată de investiţii importante şi de modificări în capacitatea acestora. S-ar părea că uzinele executante ale utilajelor proiectate ar fi o frînă în realizarea progresului tehnic. În realitate, însă, acolo unde vîrful tehnic nu poate fi încă realizat, este necesar compromisul tehnico-economic atît de cunoscut în tehnică fără de care ar trebui întîrziată realizarea unor investiţii sau renunţat la ele.

Trecerea proiectării de execuţie, pe specific, la uzinele metalurgice profilate în acest scop are drept consecinţă nu numai realizarea compromisului tehnico-economic, ci şi cunoaşterea nemijlocită, de către uzinele respective, prin intermediul unităţilor de proiectare proprii, a îmbunătăţirii continue necesitată de potenţialul de execuţie al acestor uzine.

Cunoaşterea posibilităţilor terenului ajută proiectanţilor să asigure realizări de vîrf tehnic prin simpla cunoaştere a posibilităţilor de colaborare dintre uzinele metalurgice, care să ducă la eliminarea unor compromisuri de acceptare a unor execuţii mai puţin avansate din punct de vedere tehnic.

Folosirea de materiale indigene corespunzătoare. Este vorba de compromisul care trebuie făcut, tot din punct de vedere tehnico-economic, pentru a se obţine o scădere a costului utilajelor. Organele unei maşini (arbori, axe, manivele, fusuri-bolţuri-angrenaje etc.) pot fi, de exemplu, executate din oţel carbon obişnuit sau din oţel carbon de calitate, dar diferenţa de cost unitar între cele două oţeluri este atît de mică, încît — de multe ori — folosirea oţelului carbon de calitate duce la reducerea dimensiunilor pieselor într-o măsură care contribuie la reducerea tonajului maşinii, cu o mult mai însemnată reducere a costului maşinii decît plusul rezultat din folosirea unui oţel mai scump.

Un alt exemplu: pe considerente de coroziune, un recipient de presiune urmează a fi făcut din aluminiu indigen la maximum de puritate, pentru producerea acestuia la noi în ţară; dar, deşi aluminiul este mult mai uşor decît oţelul, costul recipientului în cauză — inclusiv armarea care să facă posibilă nedepăşirea rezistenţei admisibile a tablei din aluminiu — poate fi (funcţie de diametrul recipientului) net mai mare decît al aceluiaşi recipient confecţionat din tablă de oţel carbon obişnuit, protejată la interior prin căptuşirea cu tablă subţire de aluminiu (cu puritatea prescrisă) sau prin stropirea cu aluminiu, care să-i asigure un strat protector de o grosime foarte mică, dar care să fie — de sigur — neporos pînă la metalul de bază.

Folosirea de cordoane de sudură cu coeficient ridicat de rezistenţă. Este vorba de aplicarea acestui principiu acolo unde el, pe lîngă asigurarea unei rezistenţe corespunzătoare, duce şi la economii, adică la reducerea costului utilajului.

Principial, utilajul se ieftineşte dacă se asigură o rezistenţă ridicată a cordoanelor de sudură respective.

Deci vor trebui folosite completarea la rădăcină a sudurilor, executarea unor suduri automate şi controlarea lor cu film Roentgen. În aceste condiţii coeficientul de rezistenţă al cordoanelor de sudură poate fi împins la 1,0 în loc de 0,7 cît corespunde sudurilor cap la cap fără completare la rădăcină şi fără control, adică grosimea elementelor de rezistenţă scade, rezultînd o scădere în consecinţă a costului utilajului.

Obligaţia întreprinderilor metalurgice de a se utila pentru a putea realiza suduri de calitate este evidentă şi, în această privinţă, nu poate fi vorba de nici un compromis posibil, în afara sarcinii realizării necondiţionate a sudurilor de calitate.

Prevederea tratamentelor termice strict necesare. S-a menţionat faptul că înlocuirea, de exemplu, a oţelului carbon obişnuit cu oţelul carbon de calitate duce — de multe ori — la ieftinirea produsului, datorită reducerii greutăţii elementelor în cauză în măsură mai mare decît creşterea costului oţelului folosit. Oţelul carbon de calitate, tratat termic în mod corespunzător, are posibilităţi mult sporite faţă de oţelul carbon obişnuit. Se consideră că numai călirea măreşte de aproximativ două ori rezistenţa pinioanelor şi pieselor similare şi pînă la o dată şi jumătate pe cea a arborilor *, consecinţa imediată fiind reducerea, aproximativ în aceeaşi proporţie, a costului pieselor respective.

Durificarea unor suprafeţe, pentru a deveni foarte rezistente la uzură, mai ales prin cimentare, uneori prin nitrurare etc., este şi ea o operaţie termică obişnuită în construcţia de maşini.

Detensionarea prin recoacere a cusăturilor şi elementelor sudate, a unor elemente turnate etc. este, de asemenea, o operaţie termică obişnuită.

Printr-o alegere judicioasă a materialelor şi tratamentelor termice celor mai potrivite se obţin atît asigurarea parametrilor funcţionali necesari pentru maşini şi utilaje, pentru duratele de timp şi gabaritele prescrise, cît şi posibilităţi de confecţie şi rezultate de exploatare mai economice.

Trebuie menţionat şi faptul că în cazurile în care detensionarea cusăturilor sudate nu este posibilă (de exemplu gabarite mari), se va uza de oţeluri mai stabile, care nu cer detensionarea, de exemplu de V2A extra, respectiv V4A extra, în loc de V2A, respectiv V4A.

Evitarea folosirii de materiale deficitare. Este necesară, în limita posibilităţii ca — pe lîngă problemele legate de export-import — să nu ducă nici la scumpirea utilajelor, nici la întîrzierea confecţionării lor. În general există posibilităţi de realizare a acestei evitări, dar se pot ivi desigur şi cazuri, puţine, în care nu poate fi evitată această folosire de materiale deficitare; în astfel de cazuri trebuie căutat dacă nu există posibilitatea folosirii unei soluţii intermediare, de exemplu folosirea bimetalului (adică a unui metal de rezistenţă, placat cu un metal rezistent la coroziune) de exemplu cu V2A, respectiv V4A, în loc de V2A sau V4A masiv.

Pentru a se ajunge la soluţia corectă din punct de vedere tehnico-economic, trebuie profund analizată situaţia în cadrul fiecărui proiect. Astfel, pentru instalaţia necesitată de producerea ureei, la Combinatul chimic de la Piatra-Neamţ s-a considerat ca necesară folosirea V4A extra la construirea a două schimbătoare de căldură tubulare, cu suprafaţă mare de schimb de căldură; instalaţii similare din străinătate se pare că folosesc astfel de schimbătoare de căldură realizate din V4A extra. O analiză adîncită a procesului tehnologic şi a circuitelor tehnologice respective a dus la concluzia că o realizare din V4A extra a celor două utilaje nu este necesară, ele putînd fi realizate din oţel carbon obişnuit, economia rezultată fiind de circa 1 mil. lei.

---

* Reşetov, D. N. Organe de maşini, Editura tehnică, 1963, p. 51—52.

Asigurarea judicioasă a protecției împotriva coroziunii. Această asigurare trebuie realizată din punct de vedere tehnic și economic, punctul de vedere tehnic singur putînd duce la soluționări pretențioase și neeconomice.

De exemplu, protejarea interiorului unui recipient față de acidul sulfuric diluat poate fi realizată fie prin căptușirea recipientului cu tablă de plumb, fie prin încărcarea omogenă cu plumb a suprafeței lui. Ultima manieră este cea mai indicată din punct de vedere tehnico-economic, în afară de cazul recipientelor de mare capacitate, stabile, la care încărcarea omogenă cu plumb nu este posibilă; desigur că, în astfel de cazuri, se poate recurge și la metalizarea cu plumb.

Uneori se poate înlocui necesitatea existenței unor elemente executate din oțeluri aliate sau din fonte aliate, antiacide, prin simpla lăcuire cu lac antiacid a suprafețelor de contact cu acidul ale pieselor respective, executate, însă, din oțeluri sau din fonte obișnuite.

Cauciucul, materialele plastice oferă adesea soluții indicate pentru protejarea suprafețelor metalice împotriva coroziunii, evitîndu-se folosirea unor metale aliate scumpe sau neputința ieșirii din impas (de exemplu cazul acidului clorhidric, a cărui acțiune de vătămare a suprafețelor metalice poate fi anihilată numai prin protejarea cu foi de cauciuc a suprafețelor în cauză, soluție corectă din punct de vedere tehnico-economic).

Căptușirea cu gresie antiacidă a unor recipiente mari și stabile, față de acțiunea unor acizi la temperaturi apreciabile, la care cauciucarea nu mai rezistă, este de asemenea indicată; de asemenea, confecționarea din gresie antiacidă a unor pompe cu armătură metalică exterioară este și ea uneori indicată, alteori exclusivă.

Folosirea pieselor din masă grafitică pentru protejarea anti acidă a unor suprafețe, combinată și cu efecte de temperatură, precum și pentru confecționarea de pompe antiacide (armate metalic la exterior) este de asemenea indicată uneori și exclusivă alteori.

Protejarea suprafețelor metalice prin tablă subțire din oțeluri inoxidabile (de obicei V2A sau V4A) este, în marea majoritate a cazurilor, neindicată, în afară de cazul cînd este impusă; soluția corectă este ca tabla de rezistență să fie chiar din oțel inoxidabil (cazul grosimilor de pînă la 5—6 mm), sau — pentru table de rezistență mai groase — folosirea bimetalului.

Extinderea folosirii materialelor plastice. Este — aparent — mai puțin posibilă, și deci mai puțin spectaculoasă în cadrul mașinilor și utilajelor folosite în industria metalurgică și mai spectaculoasă în alte industrii, de exemplu în industria chimică, în industria chimico-farmaceutică, în industria alimentară etc.

În realitate, dacă în cadrul mașinilor și utilajelor metalurgiei materialele plastice își cuceresc treptat locul cuvenit, pe linie tehnico-economică, realizîndu-se din ele piese mai mici sau mai ales piese mici, aceste piese sînt numeroase, ca și mașinile și utilajele respective, în timp ce în cadrul utilajelor industriei chimice se poate ajunge la confecționarea unora aproape în totalitate din material plastic, dar aceste utilaje sînt, de cele mai multe ori, unicate.

În industria producătoare de mașini se recurge la materiale plastice pentru confecționare de organe, cum sînt: roți dințate, roți de fricțiune, roți de curea; curele: corpuri și bucșe de lagăre, colivii și inele pentru rulmenți; clapete, ventile; saboți de frînă; elemente de ambreiere; benzi transportoare pentru utilajele transportoare (pe orizontală sau pe verticală) de mase de granule sau de pulberi; cartere, capace, ghidaje, mînere, butoni de comandă; uneori matrițe pentru operații de ambutisare etc.

Trebuie menționată și realizarea de piese metalice (organe de mașini) placate cu material plastic care să le asigure rezistența la uzură — oboseală a părților lor active. Placarea se realizează prin scufundarea într-o baie de pulbere fină din materialul plastic indicat a pieselor metalice încălzite în prealabil la o temperatură ceva mai mare decît temperatura de topire a materialului plastic. De exemplu: roți dințate avînd corpul din aluminiu și coroana dințată din nylon.

Evitarea prelucrărilor nejustificate, pretențioase. Tot ce nu este necesar constituie o lovitură nejustificată dată tehnico-economicului, consecința fiind scumpirea utilajului în cauză.

Pentru împuținarea substanțială a prelucrărilor, deci pentru ieftinirea costului organelor de mașini și a mașinilor, este necesar ca formele și dimensiunile semifabricatelor să se apropie cît mai mult de formele și dimensiunile pieselor finite.

Folosirea semifabricatelor obținute prin laminare sau prin tragere și reducerea greutății semifabricatelor duce la împuținarea prelucrărilor și la reducerea costului acestora.

Aplicarea, în toate cazurile posibile, a principiului proiectării mașinilor și utilajelor pe bază de subansambluri și elemente tipizate, eventual normalizate sau standardizate, duce — evident — și la evitarea prelucrărilor care nu sînt necesare, respectiv nejustificat pretențioase.

Încadrarea organelor mașinilor și utilajelor într-o clasă de precizie sau alta, în chip judicios, contribuie și ea la ieftinirea confecționării acestora.

Includerea în proiecte de subansambluri și elemente normalizate, tipizate, standardizate. Semifabricatele curente, nespecifice unor anumite construcții de mașini, prilejuiesc adaosuri mari de prelucrare, deci cost sporit al prelucrărilor; de aceea, coeficientul de utilizare al metalului este mic (0,5—0,7 pentru seriile mijlocii), scăzînd și mai mult dacă seria de mașini care se execută este mică.

Proiectarea și confecționarea utilajelor pe subansambluri și elemente normalizate, tipizate, standardizate, asigură posibilitatea realizării în serie mai mare sau mare a subansamblurilor și elementelor considerate, rezultatul fiind fie folosirea extinsă a unor semifabricate existente spre limita lor dimensională, fie crearea, apariția unor semifabricate noi, mai corespunzătoare asigurării unor prelucrări și unor căderi de material mai reduse, a căror folosire de masă să fie asigurată.

Această proiectare asigură și posibilitatea specializării unor întreprinderi sau uzine în confecționarea de astfel de elemente, rezultatul fiind atît creșterea calității acestor elemente (deci și a mașinilor și utilajelor în care vor fi incluse), cît și scăderea costului elementelor (și a mașinilor și utilajelor) în cauză, datorită producerii lor de serie.

Alte observații legate de reducerea, prin proiectare, a costului confecționării de uzină a mașinilor și utilajelor. În lucrarea de față nu s-a insistat direct nicăieri asupra nevoii unei dimensionări — prin proiectare — a mașinilor și utilajelor pînă la o limită corectă a rezistenței mecanice, a rigidității, rezistenței la uzură, a rezistenței la temperatură etc., a materialelor și organelor din care sînt alcătuite, astfel încît să rezulte o *durabilitate economică maximă.* Aceasta este o sarcină tehnico-economică, cunoscută de ingineri și tehnicieni (folosirea unor coeficienți de siguranță cît mai reduși). S-a insistat, însă, asupra elementelor componente ale acestei probleme, îndeosebi asupra indicilor tehnico-economici (adunați din literatura de specialitate inclusiv din proiectele similare) și din urmărirea neîncetată a rezultatelor obținute, la noi în țară, cu utilaje similare, proiectate și realizate anterior.

În acest mod se va putea realiza o armonizare în dimensionarea spre limită a mașinilor și organelor de mașini, astfel încît să poată fi situate cît mai aproape de durabilitatea economică maximă.

Asigurarea, prin proiectare, a dimensionării armonioase duce, desigur, nu numai la o selecționare judicioasă a materialelor, ci și la o scădere a costului uzinării mașinilor și utilajelor.

● ● ●

Livia Strat şi M. Voiculescu

STUDIU COMPARATIV PRIVIND REZISTENŢA ÎN CLIMAT NATURAL A EMAILURILOR PE BAZĂ DE RĂŞINI ALCHIDICE ŞI EPOXIDICE*

Încercarea rezistenţei materialelor de protecţie prin vopsire este una dintre problemele care interesează în cel mai înalt grad atît industria producătoare de lacuri şi vopsele cît şi industria de construcţii de maşini.

În ultimii ani s-au pus la punct diferite metode de încercare în laborator dar, conform rezultatelor obţinute şi indicaţiilor din literatura mondială de specialitate, nu se poate spune că vreuna dintre aceste încercări poate reproduce întocmai solicitările din natură în toată complexitatea lor.

Pentru a avea rezultate sigure şi informaţii complete în ceea ce priveşte comportarea peliculelor de vopsea, Institutul de cercetări şi proiectări electrotehnice a iniţiat expunerea unor epruvete vopsite în climat natural în trei staţii experimentale situate în medii foarte diferite, care acţionează în mod specific, şi anume:

— Staţia Agigea — situată pe litoralul Mării Negre, caracterizată prin concentraţie mare de ceaţă salină.

— Staţia Valea Călugărească — situată în incinta unei fabrici de acid sulfuric, caracterizată prin concentraţie mare de bioxid de sulf.

— Staţia Baia Sprie — situată în interiorul unei exploatări miniere, caracterizată prin temperatură şi umiditate ridicată, infiltraţii de ape acide şi gaze sulfuroase.

În urma expunerilor făcute, s-au putut trage concluzii privind rezistenţa protecţiei aplicate pentru următoarele cazuri:

— exploatarea în atmosferă marină (pe litoral sau suprastructura navelor);

— exploatarea în atmosferă industrială (în regiuni industriale);

— exploatarea în mediu subteran (în interiorul minelor).

Laboratorul central de cercetări pentru lacuri şi cerneluri a colaborat în această cercetare, recomandînd şi punînd la dispoziţie materiale de vopsire din fabricaţia curentă şi produse în curs de elaborare, aplicînd totodată aceste materiale pe epruvetele expuse.

Pregătirea epruvetelor

Pentru expunere s-au ales epruvete din tablă neagră, cu dimensiuni de 140 × 70 × 0,5 mm. Epruvetele au fost pregătite în acelaşi fel, ca să varieze doar emailurile aplicate, şi anume:

a) prepararea: ca metodă de preparare s-a ales sablarea, aceasta fiind cea mai recomandabilă metodă de curăţare a suprafeţelor metalice care asigură o totală îndepărtare a ţunderului, oxizilor, ruginii;

b) pretratarea: ca metodă de pretratare s-a ales aplicarea grundului reactiv G 404—50, realizînd şi o uşoară fosfatare a suprafeţei, asigurînd astfel o bună protecţie anticorosivă şi mărind în acelaşi timp aderenţa straturilor depuse ulterior.

Vopsirea

Vopsirea epruvetelor s-a executat de către L.C.C.L.C., şi anume: s-au aplicat două straturi de email pe una din feţe, cealaltă fiind vopsită cu email negru. Aplicarea emailurilor s-a făcut cu pistolul.

Materialele de vopsire experimentale au diferit prin natura răşinii de bază, şi în cadrul aceluiaşi sortiment, prin natura pigmentului. Dată fiind utilizarea pe scară din ce în ce mai largă a răşinilor sintetice, s-au ales două sorturi mari, al căror studiu comparativ va fi expus în cele ce urmează: răşini alchidice şi răşini epoxidice.

Răşinile de bază ale emailurilor experimentale

Răşinile alchidice care au constituit baza emailurilor au fost de diferite sorturi, şi anume:

a) *cu uscare la aer:*

— Romalchid RD 65: răşină alchidică, grasă, sicativă, modificată cu ulei de ricin deshidratat;

— Romalchid I 60: răşină alchidică sicativă, modificată cu ulei de in;

— Romalchid IT 503: răşină alchidică sicativă, modificată cu ulei de in şi ulei de tung;

— Romalchid IP 70: răşină alchidică sicativă, modificată cu ulei de in esterificat cu pentaeritrită;

* Lucrarea a fost efectuată în cadrul Institutului de cercetări şi proiectări electrotehnice (I.C.P.E.).

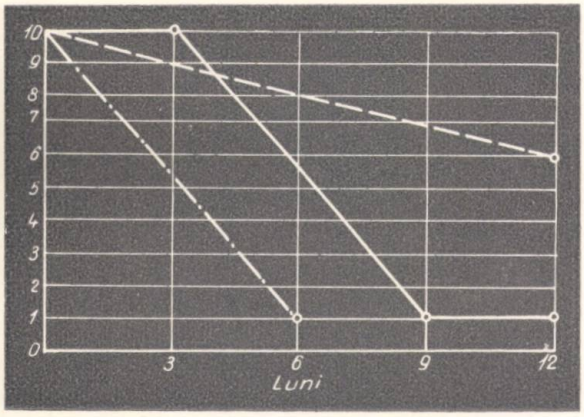


Fig. 1. Romalchid RD 65, uscare aer.

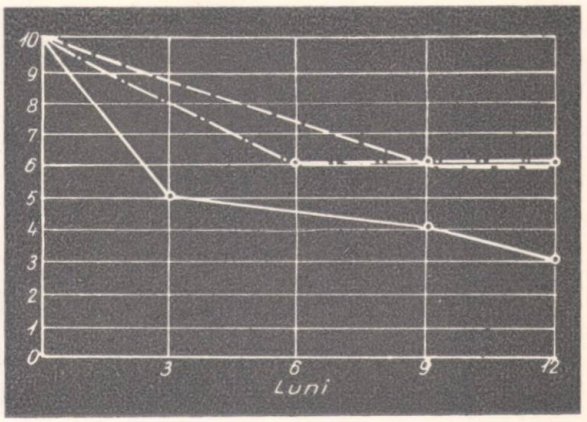


Fig. 2. Romalchid I 60, uscare aer.

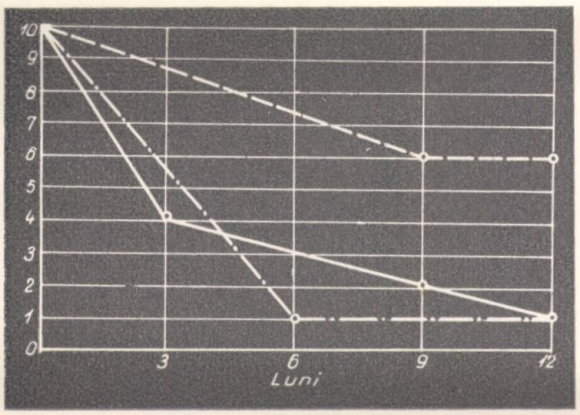


Fig. 3. Romalchid IT 503, uscare aer.

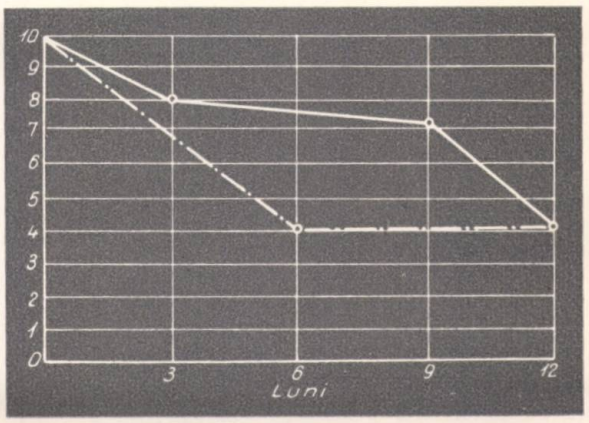


Fig. 4. Romalchid IP 70, uscare aer.

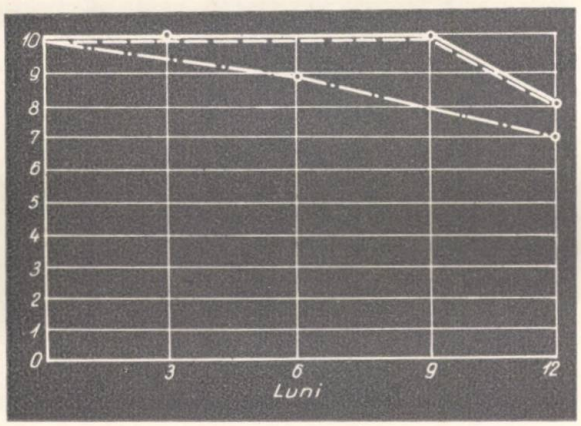


Fig. 5. Romalchid şi melamină, uscare cuptor

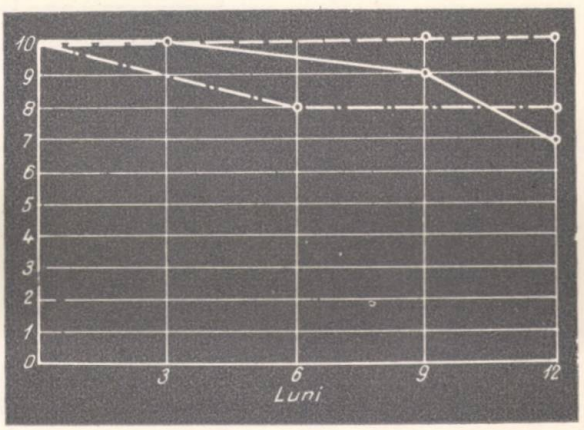


Fig. 6. Epoxi LR 8, uscare aer.

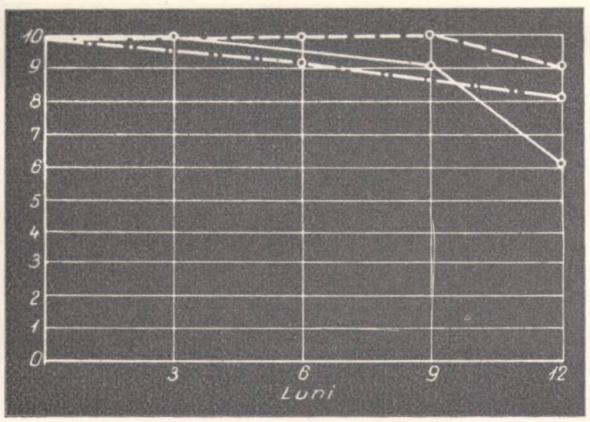


Fig. 7. Epoxi ED 4, uscare aer.

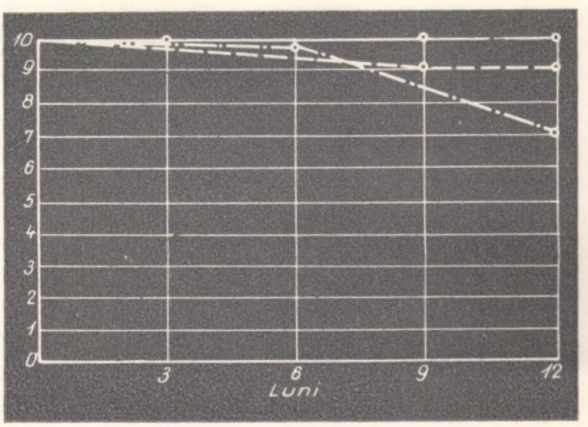


Fig. 8. Epoxi, uscare cuptor.

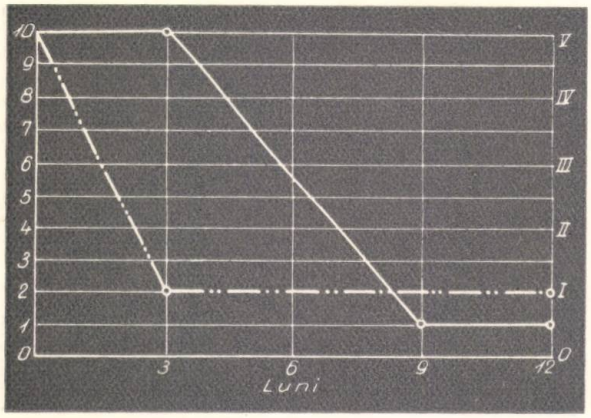


Fig. 9. Romalchid RD 65.

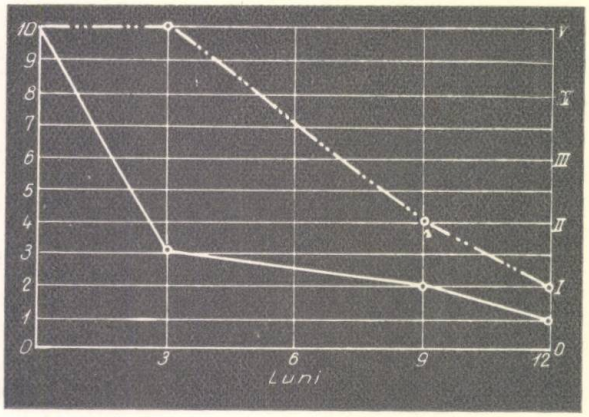


Fig. 10. Romalchid IT 503.

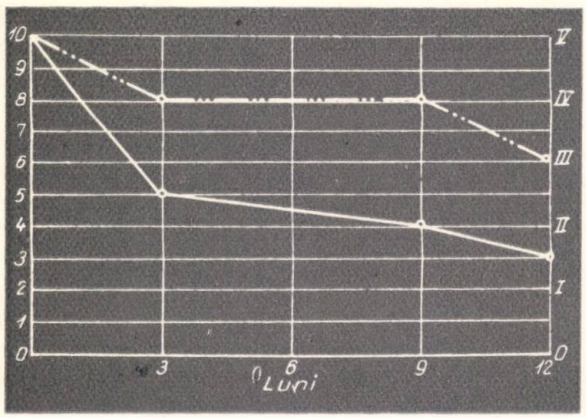


Fig. 11. Romalchid I 60.

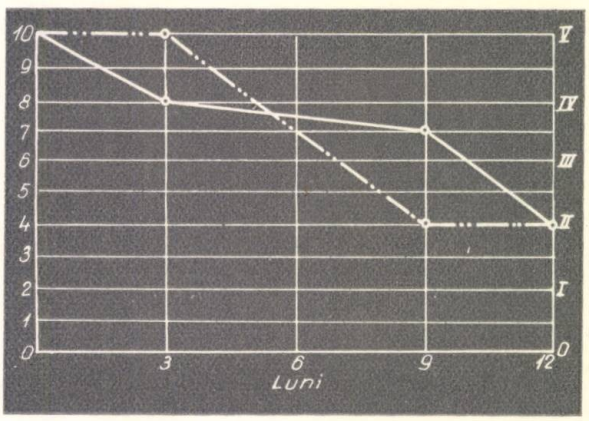


Fig. 12. Romalchid IP 70.

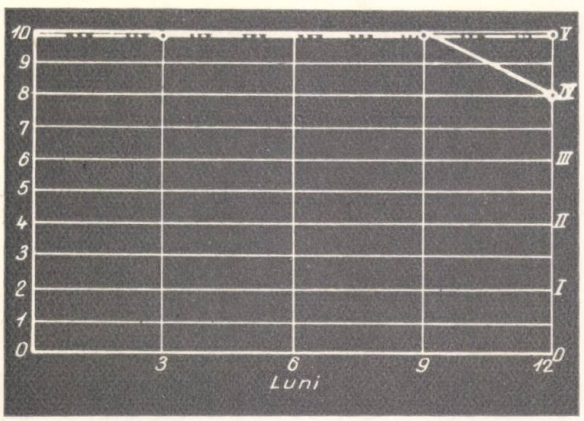


Fig. 13. Romalchid şi melamină.

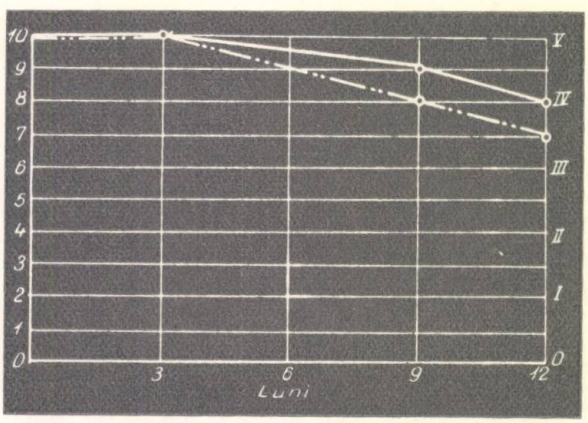


Fig. 14. Epoxi LR 8.

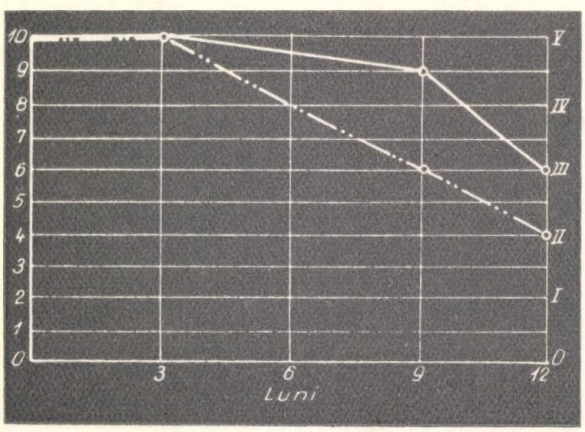


Fig. 15. Epoxi ED 4.

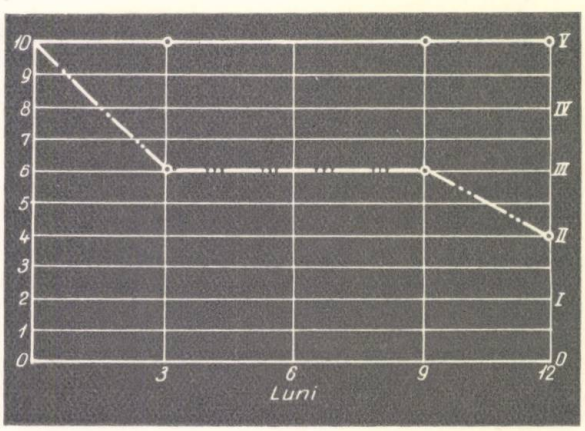


Fig. 16. Epoxi, uscare cuptor.

b) *cu uscare la cuptor :*

— Romalchid şi răşină melaminică: răşină alchidică sicativă cu conţinut mic de ulei de in deshidratat, combinat cu răşină melaminică.

Răşinile epoxidice utilizate în compoziţia emailurilor au fost:

a) *cu uscare la aer :*

— Epoxi LR 8: răşină epoxidică esterificată cu acizi graşi din ulei de in;

— Epoxi LD 4: răşină epoxidică esterificată cu acizi graşi din ulei de ricin deshidratat;

b) *cu uscare la cuptor :*

— Epoxi ED 4: răşină epoxidică esterificată cu acizi graşi din ulei de ricin deshidratat.

Notarea observaţiilor

Observaţiile s-au notat comform GOST 6692—60: « Lacuri şi vopsele. Metode de încercare. Determinarea stabilităţii lacurilor şi vopselelor în condiţii atmosferice».

Norma prevede două feluri de notaţii:

— de la I la V, pentru observaţiile privind aspectul decorativ (luciu, culoare, uniformitatea peliculei, reţinere de impurităţi);

— de la 0—10, pentru observaţiile privind apariţia fenomenelor de degradare: cretare, eroziune, fisurare, exfoliere, băşicare, coroziunea materialului de suport.

Din scara de la 0—10, s-a ales cifra 6 ca fiind punctul-limită sub care materialele de vopsire se declară necorespunzătoare, întrucît acest punct indică apariţia fenomenului de coroziune.

Rezultatele experimentării

a. Rezultatele privind comportarea materialelor în cele trei staţii experimentale din punctul de vedere al rezistenţei la coroziune

Pentru a reda comportarea materialelor în cele trei staţii experimentale, s-au trasat diagramele 1—8, dintre care de la 1 la 5 sînt diagrame reprezentînd comportarea emailurilor pe bază de răşini alchidice, iar cele de la 5 la 8 reprezintă comportarea emailurilor pe bază de răşini epoxidice.

Se menţionează că notaţia timpului: 3, 6, 9, 12 înseamnă că au trecut 3, 6, 9, respectiv 12 luni din momentul expunerii, care a început în luna octombrie.

Analizînd în parte diagramele, se desprind următoarele:

— Emailuri pe bază de Romalchid RD 65; au rezistat şase luni la Valea Călugărească şi nouă luni la Agigea. După 12 luni rezultatele obţinute la Baia Sprie au fost satisfăcătoare.

Concluziile nu pot fi generalizate, întrucît s-a experimentat o singură culoare, şi anume cea albă.

— Emailuri pe bază de Romalchid I 60; nu au rezistat în climat marin, unde după primele trei luni au fost degradate, cu excepţia epruvetelor colorate în galben. Rezistenţa lor la atmosfera industrială şi în subteran a fost satisfăcătoare, cu excepţia culorii negre.

— Emailuri pe bază de Romalchid IT 503; nu au rezistat decît trei luni la Agigea şi şase luni la Valea Călugărească. Rezistă în mod satisfăcător în subteran.

Concluziile nu pot fi generalizate, întrucît s-a experimentat o singură culoare (roşie).

— Emailuri pe bază de Romalchid IP 70; nu rezistă în climat marin, iar în cel industrial s-au degradat după şase luni.

Se menţionează că au rezistat mai bine culorile galben şi roşu.

Nu s-au experimentat în subteran.

— Emailuri pe bază de Romalchid şi melamină; au o rezistenţă deosebit de bună în condiţiile

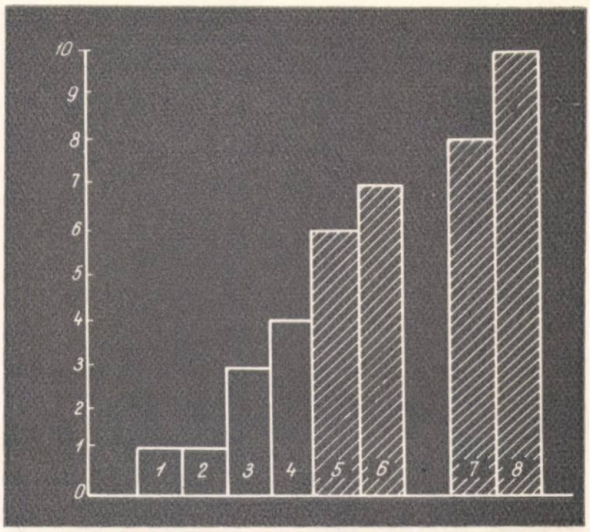


Fig. 17. Agigea.

de expunere ale celor trei staţii experimentale. La Valea Călugărească s-a degradat numai culoarea verde, ceea ce a adus o scădere a mediei celorlalte valori.

— Emailuri pe bază de epoxi LR 8; au avut o comportare corespunzătoare la cele trei staţii experimentale. La Agigea, valoarea medie a scăzut într-o oarecare măsură din cauza defectelor apărute pe epruvetele vopsite în verde şi alb.

— Emailuri pe bază de epoxi ED 4; au avut o comportare similară cu epoxi LR 8. Se menţionează degradarea culorii albe la Agigea.

În diagramele 17, 18, 19 sînt redate schematic valorile obţinute după 12 luni de expunere la fiecare dintre cele trei staţii experimentale.

b. Rezultatele privind comportarea materialelor în cele trei staţii experimentale din punctul de vedere al modificărilor de aspect

Dintre modificările de aspect s-a urmărit în mod special luciul. Diagramele 9—16 reprezintă modificările care intervin în cursul celor 12 luni de expunere la Agigea.

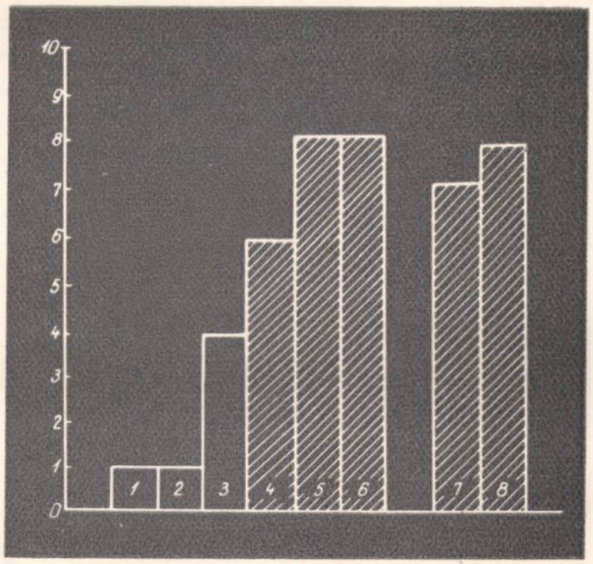


Fig. 18. Valea Călugărească.

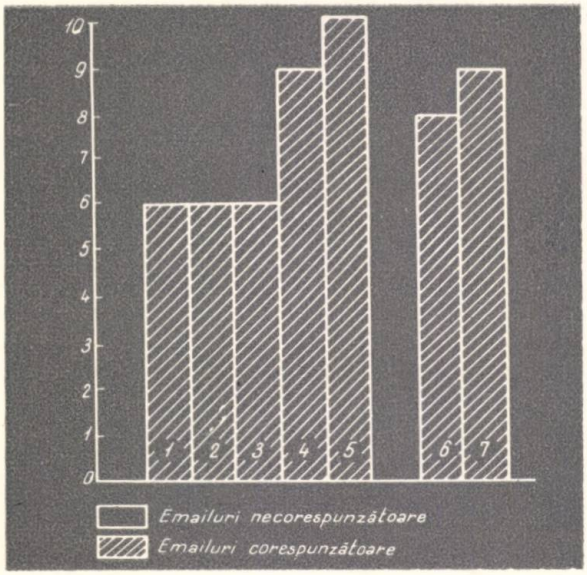


Fig. 19. Baia Sprie.

Rezultatele comparative ale materialelor de vopsire pe bază de rășini alchidice și epoxidice

Examinînd comparativ rezultatele obținute, se pot trage următoarele concluzii;

a) Emailurile pe bază de rășini alchidice Romalchid RD 65, I 60, IT 503, IP 70, cu uscare la aer, au o rezistență mult mai slabă în condițiile expunerii decît cele cu uscare la cuptor.

La emailurile pe bază de rășini epoxidice, nu s-a observat această diferențiere între emailurile cu uscare la aer și cele cu uscare la cuptor.

b) La emailurile pe bază de rășini alchidice, la același liant se observă comportări foarte diferite la cele trei stații experimentale, ceea ce însemnă că la solicitări diferite liantul reacționează în mod diferit.

La emailurile epoxidice nu se observă acest fenomen, ele avînd rezistența egală în condițiile diferitelor solicitări.

c) În tabela 1 s-a calculat valoarea medie a notelor pentru fiecare stație, atît pentru emailurile alchidice cît și pentru cele epoxidice, cu uscare la aer și la cuptor.

Din calculul valorii medii reiese că emailurile alchidice cu uscare la aer au valori medii foarte scăzute la Agigea și Valea Călugărească după 12 luni. Acestea au rezistat 12 luni doar în mediu subteran (Baia Sprie).

Notă.

Fig. 1—8: — Observații făcute în climat marin, stația Agigea; —·— Observații făcute în climat industrial, stația Valea Călugărească; — — Observații făcute în climat subteran, stația Baia Sprie.
Fig. 9—16: — Observații făcute la stația Agigea în privința coroziunii; —·— Observații făcute la stația Agigea în privința luciului.
Fig. 17—19: *1* — Romalchid RD 65; *2* — Romalchid IT 503; *3* — Romalchid I 60; *4*—Romalchid IP 70; *5*—Epoxi ED 4; Epoxi LR 8; *6*—*7* — Romalchid și melamină, uscare la cuptor; *8* — Epoxi cu uscare la cuptor.

Tabela 1

Valoarea notelor obținute după 12 luni de expunere

Denumirea	Agigea	Valea Călugărească	Baia Sprie
Rășini alchidice			
a) uscare la aer			
Romalchid RD 65	1	1	6
Romalchid I 60	3	6	6
Romalchid IT 503	1	1	6
Romalchid IP 70	4	4	
Media pe stații	2,2	3	6
b) cu uscare la cuptor			
Romalchid + melamină	8	7	8
Rășini epoxidice			
a) cu uscare la aer			
Epoxi LR 8	7	8	10
Epoxi LD 4	6	8	9
Media pe stații	6,5	8	9,5
b) cu uscare la cuptor			
Epoxi ED 4	10	7	9

Emailurile epoxidice cu uscare la aer au valori medii care indică rezistența lor în cele trei medii de expunere.

Emailurile alchidice cu uscare la cuptor sînt rezistente în condițiile expunerii, dar inferioare celor epoxidice cu uscare la cuptor.

d) Viteza de degradare a caracteristicilor de aspect, care este diferită de viteza de modificare a proprietăților anticorosive, păstrează în general aceeași alură a curbei la emailurile epoxidice, în timp ce la emailurile alchidice curbele sînt foarte diferite, cu excepția celor cu uscare la cuptor.

Concluzii

Pe baza experimentării timp de 12 luni a emailurilor alchidice și epoxidice, s-au putut trage următoarele concluzii:

— Emailurile epoxidice au rezistat foarte bine la expunere timp de 12 luni în toate cele trei stații de expunere (marin, industrial și subteran).

— Emailurile alchidice cu uscare la aer n-au rezistat decît pe durate scurte în climatul marin.

— În mediu industrial au rezistat timp de 12 luni numai emailurile pe bază de Romalchid I 60, în schimb, în subteran, au rezistat toate emailurile alchidice pe toată perioada de expunere.

— Emailurile alchidice cu melamină cu uscare la cuptor au rezistat timp de 12 luni la Agigea, Valea Călugărească și Baia Sprie, fiind însă inferioare celor epoxidice cu uscare la cuptor.

Liliana Măzăreanu şi Annelise Cornilescu

ECHILIBRUL LICHID-LICHID AL SISTEMULUI DIMETILFORMAMIDĂ-CLORURĂ DE METILEN-APĂ

Pentru determinarea echilibrului lichid-lichid în sistemul dimetilformamidă — clorură de metilen — apă la 25°C s-a lucrat cu substanţele ale căror caracteristici sînt indicate în tabela 1.

S-a utilizat apă distilată în laborator.

Metoda de utilizare pentru studiul echilibrelor se bazează pe:

— determinarea izotermei de solubilitate;

— determinarea conodelor prin analiza chimică.

Determinarea izotermei de solubilitate

Izoterma de solubilitate a fost determinată într-un aparat (fig. 1), care se compune dintr-un vas conic cu o capacitate de aproximativ 50 ml. Vasul este prevăzut cu o manta termostatată, legătura la termostat făcîndu-se cu şlifuri sferice. Pe linia de legătură dintre termostat şi ieşirea din mantaua vasului se află o teacă cu un termometru divizat în zecimi de grad. Vasul conic este prevăzut în partea de sus cu un şlif în care se fixează o biuretă de 5 ml, divizată în sutimi de mililitru. Agitarea fazelor în vasul conic se face cu ajutorul unui agitator magnetic. În vasul conic se introduc volume cunoscute din doi componenţi, iar titrarea se face din biureta aparatului în care se află cel de-al treilea component. Adăugarea celui de-al treilea component se face pînă cînd se obţine o dispariţie sau o apariţie a celor două faze marcată prin apariţia sau dispariţia unei tulbureli a soluţiei din vas.

Din literatura de specialitate se cunoaşte că dispariţia tulburelii este cu atît mai netă, cu cît, pe diagrama triunghiulară, dreapta care uneşte amestecul binar cu vîrful triunghiului, în care s-a notat cel de-al treilea component, formează cu tangenta la curba de solubilitate un unghi mai apropiat de un unghi drept.

În funcţie de aceasta, pentru partea superioară a curbei de solubilitate s-au utilizat amestecuri binare de apă şi clorură de metilen şi s-a adăugat dimetilformamidă pînă la dispariţia tulburelii. Pentru ramurile din stînga şi din dreapta ale curbei de solubilitate s-au utilizat amestecuri binare de dimetilformamidă şi apă sau respectiv clorură de metilen şi dimetilformamidă adăugînd clorură de metilen sau apă pînă la apariţia tulburelii. În acest caz, din cantitatea măsurată din cel de-al treilea component s-a scăzut cantitatea corespunzătoare unei picături — picătura care provoacă apariţia tulburelii.

Temperatura în timpul lucrului a fost riguros menţinută la $25 \pm 0{,}2$°C, iar adăugarea celui de-al

Tabela 1

CARACTERISTICILE SUBSTANŢELOR UTILIZATE

Substanţa	Caracteristica	Determinarea experimentală	Datele din literatura de specialitate
Clorură de metilen	d_4^{25}	1,3152	1,3218
	n_D^{25}	1,420562	—
Dimetilformamidă	d_4^{25}	0,9485	0,9445
	n_D^{25}	1,4277	1,4269

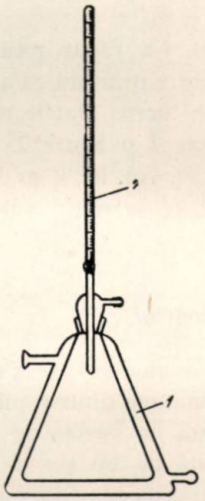


Fig. 1. Aparat pentru determinarea curbei de solubilitate:
1 — vas conic cu manta; *2* — biuretă.

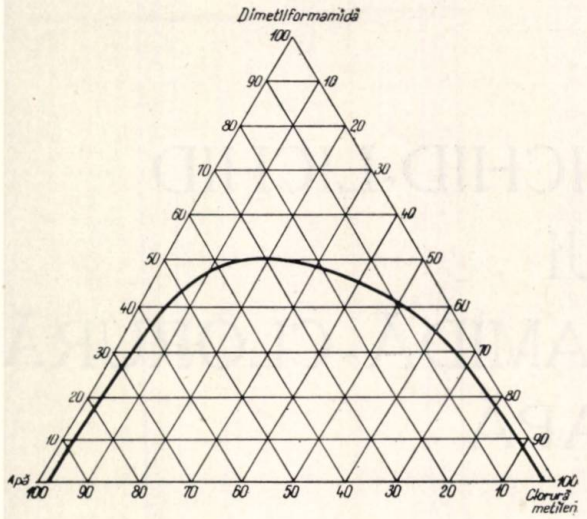


Fig. 2. Curbe de solubilitate în % vol. la 25°C.

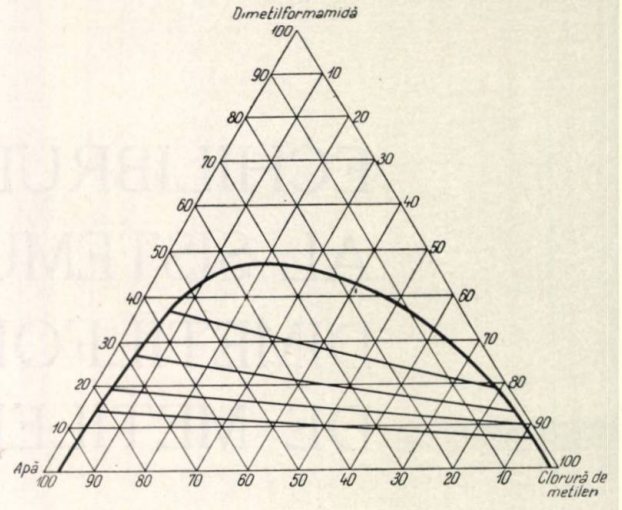


Fig. 3. Curbe de solubilitate în % gr. la 25°C.

Tabela 2

DATE DE SOLUBILITATE, % vol.

Determinarea numărului	Clorură de metilen, % vol.	Dimetilformamidă, % vol.	Apă, % vol.
1	25,33	49,24	25,33
2	12,55	49,81	37,64
3	41,66	44,44	13,89
4	19,76	50,59	29,64
5	31,24	47,92	20,83
6	8,25	45,87	45,87
7	4,76	38,09	57,14
8	4,45	31,85	63,69
9	3,62	24.09	72,29
10	2,75	16,22	81,03
11	2,63	9,74	87,63
12	49,83	40,80	9,36
13	55,76	37,17	7,06
14	63,69	31,84	4,46
15	72,81	24,27	2,91
16	80,28	17,84	1,87
17	88,32	9,82	1,86

Tabela 3

DATE DE SOLUBILITATE, % gr.

Determinarea numărului	Clorură de metilen, % gr	Dimetilformamidă, % gr	Apă, % gr.
1	31,64	44,36	24,00
2	16,30	46,64	37,06
3	49,82	38,32	11,86
4	25,13	46,34	28,54
5	38,29	42,35	19,36
6	10,84	43,47	45,69
7	6,25	36,85	56,90
8	5,88	30,34	63,78
9	4,66	22,92	72,42
10	3,62	15,41	80,97
11	3,36	9,29	87,35
12	57,70	34,08	8,22
13	63,42	30,49	6,09
14	70,77	25,51	3,75
15	78,70	18,92	2,38
16	84,89	13,61	1,50
17	91,23	7,31	1,46

treilea component s-a făcut picătură cu picătură, aşteptînd după fiecare picătură ca amestecul să ajungă la temperatura de lucru. Datele astfel obţinute sînt prezentate în tabela 2 şi figura 2.

Transformînd % vol. în % gr., cu ajutorul densităţilor din tabela 1, se obţin valorile din tabela 3 şi figura 3.

Determinarea conodelor

Determinarea conodelor se face într-un aparat (fig. 4) care se compune dintr-o pîlnie de separare cu manta termostatată. În partea de jos pîlnia de separare este prevăzută cu un şlif şi cu un dop rodat. Acest dop este introdus pentru a nu rămîne o porţiune de lichid neagitată în ţeava de scurgere a pîlniei de separare. Pe linia care leagă termostatul cu ieşirea din mantaua aparatului se plasează o teacă cu un termometru divizat în zecimi de grad. Agitarea se face cu un agitator electric de laborator, cu turaţie reglabilă. Se introduc în vas cantităţi cunoscute din cei trei componenţi. După un anumit timp, cînd cele două faze din aparat au ajuns la temperatura de lucru, se porneşte agitarea. Se continuă agitarea o jumătate de oră, după care se opreşte motorul şi se lasă să

Tabela 4

DATE DE ECHILIBRU

Nr. crt.	Faza apoasă			Faza solvent		
	apă, % gr.	dimetil-formamidă, % gr.	clorură de metilen, % gr.	apă, % gr.	dimetil-formamidă, % gr.	clorură de metilen, % gr.
1	56,3	37,2	6,5	2,0	19,1	78,9
2	67,9	27,1	5,0	1,5	13,0	85,5
3	77,0	19,2	3,8	1,4	10,1	88,5
4	82,7	14,3	3,0	1,0	7,2	91,8

decanteze o oră și jumătate. În tot timpul lucrului temperatura este menținută riguros la $25 \pm 0{,}2°C$. După decantare se îndepărtează

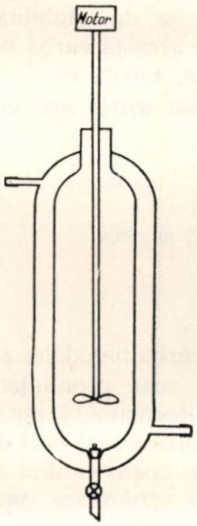


Fig. 4. Aparat pentru determinarea liniilor de echilibru.

dopul rodat și se separă cele două faze care se cîntăresc. Se face o amplasare aproximativă a conodelor după metoda grafică a lui Othmar și Tobias. În cele două faze separate se determină dimetilformamida prin analiza chimică.

Rezultatele obținute sînt date în tabela 4 și reprezentate în figura 4.

Corelația lui Hand

Corelația lui Hand permite verificarea rezultatelor experimentale obținute, interpolarea și extrapolarea conodelor, precum și determinarea punctului critic de solubilitate.

Tabela 5

DETERMINAREA VALORILOR PENTRU LINIA CONODELOR

$\frac{XCB}{XBB}$	$\frac{XCA}{XAA}$
0,242	0,659
0,145	0,399
0,113	0,250
0,078	0,173

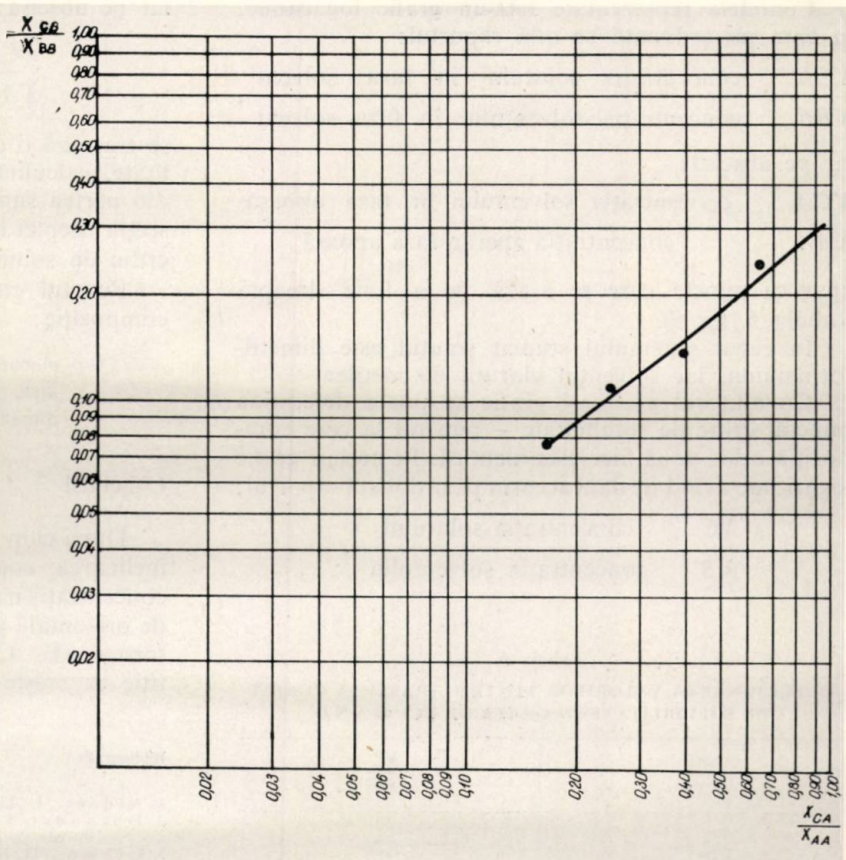


Fig. 5. Graficul lui Hand pentru liniile de echilibru.

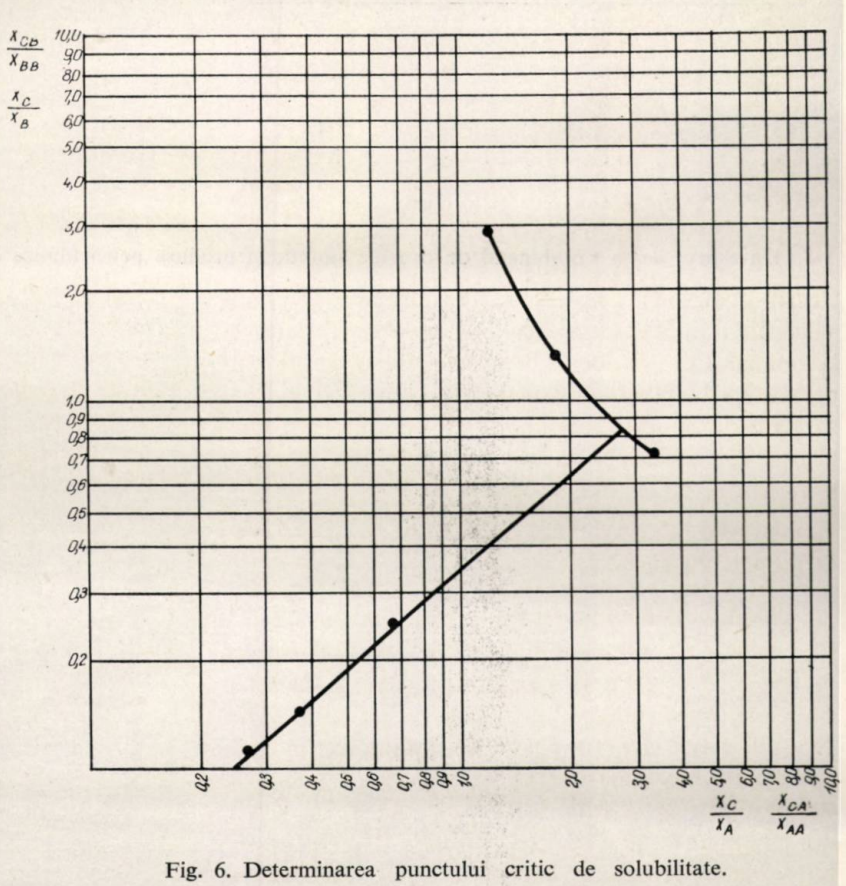


Fig. 6. Determinarea punctului critic de solubilitate.

Conodele reprezentate într-un grafic logaritmic, în care pe ordonată se află raportul:

$$\frac{XCB}{XBB} = \frac{\text{concentrația solutului în faza solvent}}{\text{concentrația solventului în faza solvent}},$$

iar pe abscisă:

$$\frac{XCA}{XAA} = \frac{\text{concentrația solventului în faza apoasă}}{\text{concentrația apei în faza apoasă}}$$

apar ca puncte care se așază pe o linie dreaptă (tabela 5, fig. 5).

În cazul sistemului studiat solutul este dimetilformamida, iar solventul clorura de metilen.

Cu ajutorul aceluiași grafic se poate determina punctul critic de solubilitate — punctul la care compoziția celor două faze este identică. Pe același grafic logaritmic avînd de data aceasta pe ordonată raportul:

$$\frac{XC}{XB} = \frac{\text{concentrația solutului}}{\text{concentrația solventului}},$$

iar pe abscisă:

$$\frac{XC}{XA} = \frac{\text{concentrația solutului}}{\text{concentrația apei}},$$

se trasează o curbă care reprezintă curba de solubilitate, calculîndu-se aceste rapoarte pentru punctele din partea superioară a curbei de solubilitate. Intersecția dreptei conodelor cu această curbă dă punctul critic de solubilitate (fig. 6, tabela 6).

Punctul critic determinat astfel are următoarea compoziție:

clorură de metilen, % gr. 46,5;
apă, % gr. 14,1;
dimetilformamidă, % gr. 39,4.

Tabela 6

DETERMINAREA VALORILOR PENTRU TRASAREA CURBEI DE SOLUBILITATE ÎN GRAFICUL LUI HAND

$\frac{XC}{XB}$	$\frac{XC}{XA}$
2,86	1,26
1,85	1,62
1,40	1,85
0,77	3,23

Concluzii

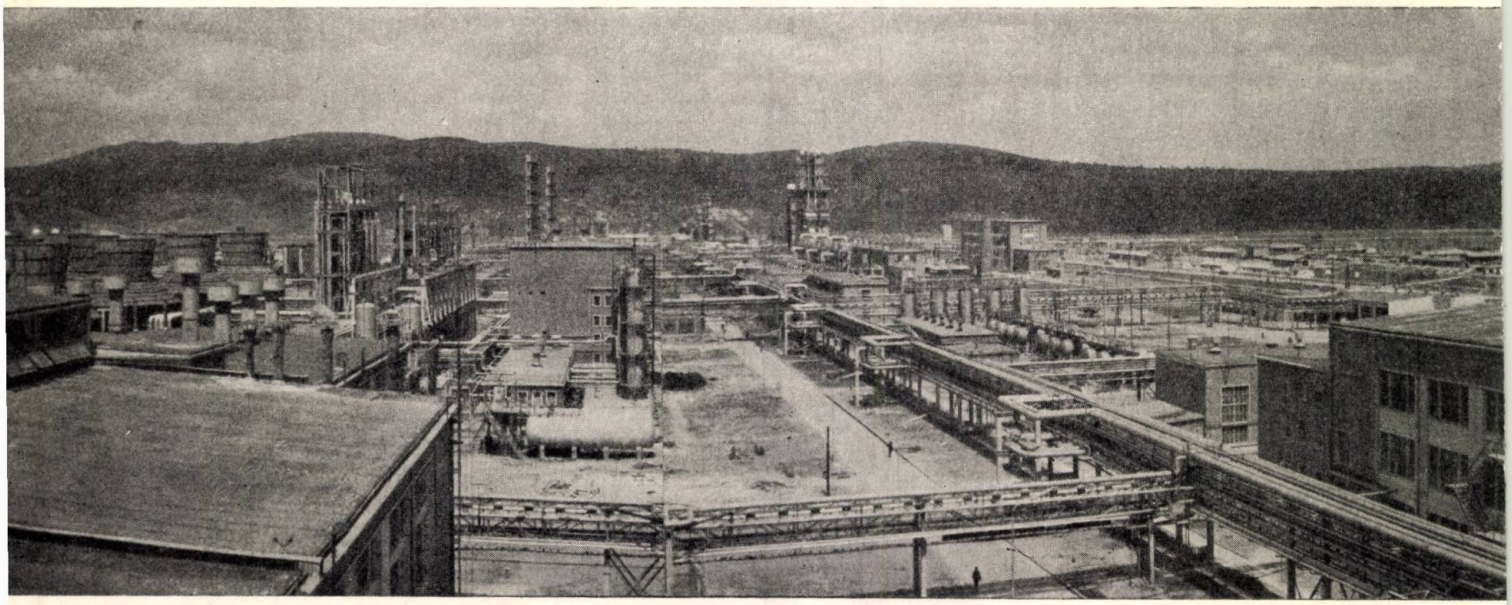
După cum se vede din curba binodalei prezentate, înclinarea conodelor este mai pronunțată pentru concentrații mari de dimetilformamidă, apropiindu-se de orizontală pentru concentrații mai mici de dimetilformamidă. Corespunzător coeficientului de repartiție ea crește de la valori subunitare spre unitare.

Bibliografie

1. Alders, I. Liquid-liquid extraction, Elsevier Publishing Co, 1955.
2. Durandet, J. și Gladel, I. L. În: Revue de l'Institut français du pétrole 1954, p. 296.
3. Othmer, D. F. și Tobias, P. E În: IEC, 1942, p. 690.
4. Treybal, R, Liquid extraction, Mc. Graw Hill, 1951.
5. *** Organic solvents. Interscience publishers, New York, 1955.

Metoda de analiză chimică a fost pusă la punct de Ana Haneș de la ICECHIM, secția analize.

Un aspect de la Combinatul de cauciuc sintetic și produse petrochimice din Orașul Gheorghe Gheorghiu-Dej



Edith Paltin şi Felicia Biazzi

Amide ca produse auxiliare în fabricarea materialelor plastice

Nota I. Sinteza amidelor din reacţia între acizi graşi şi uree

Amidele fac parte dintre acei compuşi organici ale căror domenii de utilizare se lărgesc necontenit. Ca intermediară în diferite sinteze organice, funcţiunea amidă a dovedit efecte interesante în combinaţiile date de agenţi activi de suprafaţă, în impermeabilizanţi, inhibitori de coroziune, în cerneluri ca izolanţi electrici antistatici etc. Aplicaţiile amidelor se extind în prezent şi în industria materialelor de construcţie, a cauciucului, textilă, a hîrtiei, a materialelor plastice şi în agricultură, ca fungicide.

Lucrarea prezentă se ocupă îndeosebi de sinteza amidelor pe bază de acizi graşi din seria alifatică, şi ca o primă utilizare autorii se referă la evaluarea acestor amide ca agenţi de antiblocare (antiblock and slip agents). Aceste substanţe împiedică acea tendinţă a unor macromolecule de a se bloca, uşurînd desprinderea foliilor una de alta sau de alte materiale.

Sinteza amidelor

Introducerea grupării amidice într-o moleculă organică se realizează pornind de la acizii corespunzători sau anhidridele lor:

$$\underset{\text{acid gras}}{R.COOH} + NH_3 \rightleftharpoons \underset{\text{amidă}}{R.CONH_2} + H_2O \qquad (1)$$

Reacţia cu amoniac se realizează mai ales cu halogenurile acide sau esterii corespunzători:

$$R.CO\mathit{Hal} + NH_3 \longrightarrow \underset{\text{amidă}}{R.CONH_2} + \underset{\text{hidracid}}{\mathit{Hal}H} \qquad (2)$$

$$R.COOR' + N\bar{H}_3 \longrightarrow \underset{\text{amidă}}{^{-}R.CONH_2} + \underset{\text{alcool}}{R'OH} \qquad (3)$$

Amide se obţin şi prin hidroliza nitrililor:

$$\underset{\text{nitril}}{R.CN} + H_2O \longrightarrow R.CONH_2 \qquad (4)$$

Acidoliza amidelor permite obţinerea altor amide bazate pe reacţia de dublu schimb:

$$R.CONH_2 + R'.COOH \rightleftharpoons R.COOH + R'.CONH_2 \qquad (5)$$

Prin tratarea acizilor cu amine se obţin amide substituite:

$$R.COOH + R'NH_2 \longrightarrow \underset{\text{amidă substituită}}{R.CONHR'} + H_2O \qquad (6)$$

Amonoliza, respectiv tratarea directă a acizilor cu amoniac în seria grasă, nu poate avea loc în condiţii obişnuite cu conversii bune. Reacţiile decurg de obicei sub presiune, şi randamentele în amide nu depăşesc 50%.

Folosirea ureei pentru introducerea grupei amidice într-un acid gras permite o conversie mult mai mare a acestuia, în jur de 80—95%, în anumite condiţii tehnologice. Aceasta devine posibil deoarece amidarea carbonilului are loc cu amoniac în stare născîndă, obţinut «in situ» prin descompunerea termică a ureei în decursul reacţiei.

Cercetările noastre au avut drept scop studiul reacţiei între acizi graşi şi uree. Reacţiile care au loc sînt şi mai complicate atunci cînd se urmăreşte obţinerea unei amide, a unor acizi organici cu nesaturare în moleculă, fiind posibilă şi antrenarea în reacţie a dublei legături.

În lucrarea de faţă se prezintă unele dintre lucrările realizate şi care s-au axat pe obţinerea de amide necesare prelucrării polimerilor sintetici.

S-a pornit de la consideraţia că procedeul cu uree prezintă din punct de vedere tehnologic şi economic unele avantaje faţă de procedeele industriale uzuale, care, lucrînd prin intermediul clorurilor acide, necesită mai multe faze şi ridică probleme de coroziune mai grele.

Reacţii între acizi graşi şi uree

Din punctul de vedere al chimismului, reacţia acizilor graşi cu ureea se poate situa în grupa reacţiilor de acidoliză a amidelor.

Reacţia principală se poate formula astfel:

$$R.COOH + CO\begin{matrix}NH_2\\ \\ NH_2\end{matrix} \longrightarrow R.CONH_2 + CO_2 + NH_3$$

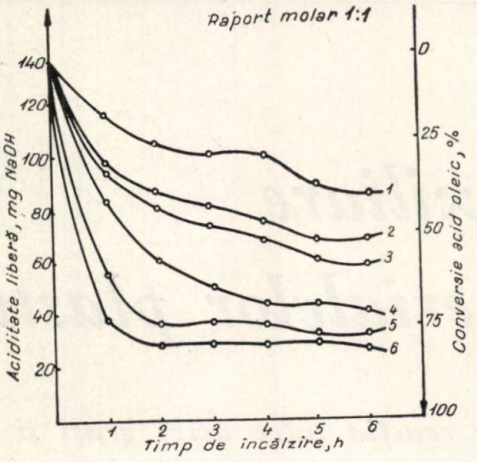


Fig. 1. Variația acidității în funcție de temperatură: *1* – 140°C; *2* – 150°C; *3* – 170°C; *4* – 190°C; *5* – 200°C; *6* – 230°C.

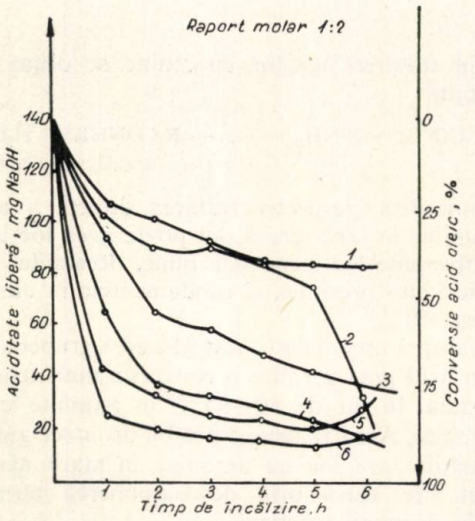


Fig. 2. Variația acidității în funcție de temperatură: *1* – 140°C; *2* – 150°C; *3* – 170°C; *4* – 190°C; *5* – 200°C; *6* – 230°C.

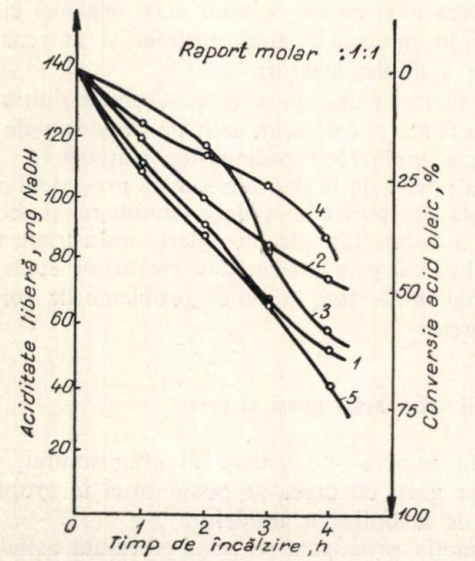


Fig. 3. Variația acidității în funcție de procedeul de încălzire (gradarea temperaturii în trepte): *1* – 150; 170; 190°C; *2* – 150; 170; 190°C; *3* – 150; 170; 190°C; *4* – 150; 160–170; 180°C; *5* – 130–140; 150–160; 190°C.

Din descompunerea termică a ureei rezultă o gamă largă de produși secundari, mecanismul reacției fiind și astăzi în continuare în studiu și discuții.

În reacția cu acizi grași au loc o serie de reacții secundare. Mecanismul acesteia a fost urmărit de mulți cercetători ; la formarea amidelor sînt posibile trei procedee diferite:

— amidarea prin amonoliză, promotorul de amoniac fiind ureea;

— adiția de acid cianic la acid carboxilic, acidul cianic fiind format « in situ » tot din uree;

— formarea amidei prin acidoliza ureei.

Cu amoniac în stare născîndă, reacția ar decurge astfel:

$$\begin{matrix} R.COOH \\ R.COOH \end{matrix} + CO\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} \longrightarrow \underset{\text{amidă}}{2\,R.CONH_2} + \underset{\swarrow\ \searrow}{H_2CO_3} \quad (1)$$

uree — CO_2 H_2O

$$CO\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} \longrightarrow 2NH_3 + CO_2 \quad (2)$$

O altă ipoteză presupune că mecanismul între acid carboxilic și uree este bazat pe interacțiunea dintre acidul carboxilic și acidul cianic format « in situ » din descompunerea ureei.

Se arată că dacă încălzirea este rapidă și depășește 160°C produsul principal al descompunerii ureei este acidul cianic, care poate polimeriza în trimerul său acidul cianuric, ducînd la descreșterea randamentului în amidă.

Se pare că acidul carboxilic formează inițial un produs de adiție cu forma izo a acidului cianic [1]. Acest compus se descompune apoi instantaneu la cea mai mică ridicare de temperatură, cu pierdere de un atom de carbon de la acidul izocianic, sub formă de CO_2 (ipoteză verificată de unii cercetători cu atomi marcați):

$$\underset{\text{uree}}{H_2NCONH_2} \longrightarrow \underset{\text{acid cianic}}{NH_3 + NCOH}$$

$$\downarrow\ \underset{\text{acid izocianic}}{HN{=}C{=}O}$$

$$HN{=}C^*{=}O + R.COOH\,(R.COO^- + H^+) \rightarrow$$

$$\rightarrow H{-}N(H){-}C^*{=}O \rightarrow \underset{\text{amidă}}{R.CONH_2} + CO_2^*$$

$$\begin{matrix} O \\ | \\ R{-}C{=}O \end{matrix}$$

produs de adiție

După părerea unor autori [1] reacția de acidoliză a amidelor apare ca foarte lentă și nu se pretează la prepararea altor amide, deoarece întotdeauna este incompletă. Acidoliza este reprezentată în general prin ecuația:

$$R'COOH + R''CONH_2 \rightleftharpoons R''COOH + R'CONH_2$$

În cazul particular al ureei, se formează acid carbamidic care se descompune imediat în CO_2 și NH_3:

$$R.COOH + NH_2CONH_2 = R.CONH_2 + \underset{\text{acid carbamidic}}{NH_2COOH}$$

$$\downarrow$$

$$CO_2 + NH_3$$

Pe de o parte conform [2]:

$$2NH_3 + CO_2 \underset{\text{temperatură scăzută}}{\rightleftharpoons} NH_2COONH_4 \xrightarrow[\text{temperatură ridicată}]{}$$

carbamat de amoniu

$$NH_2COOH + NH_3 \xrightarrow[\text{creștererea temperaturii}]{} (HOCN \rightleftharpoons HN{=}C{=}O) + H_2O$$

acid carbamic — acid cianic — acid izocianic

$$\downarrow + NH_3$$

NH_2CONH_2

uree

Pe de altă parte, în prezența acidului, care nu a reacționat, amoniacul pus în libertate este transformat în sare de amoniu, însă la temperatura de 130°C și mai mult la care se lucrează disocierea sărurilor amoniacale de acid organic este în general insuficientă pentru a permite reacției de acidoliză să urmeze integral ecuația:

$$R{\cdot}COONH_4 + NH_2{\cdot}CONH_2 = R{\cdot}CONH_2 + CO_2 + 2NH_3$$

Fie că se pleacă de la acidul liber sau de la sărurile de amoniu, acestea se găsesc întotdeauna în amestecul de reacție.

Prin deshidratarea termică (intramoleculară) a sărurilor de amoniu se formează amide; această reacție este lentă și necesită o încălzire prelungită și temperaturi destul de ridicate.

La rîndul său și acidul carbamidic poate suferi o acidoliză, care poate prezenta un interes deosebit deoarece, după cum se vede în ecuațiile următoare, CO_2 acționează ca un catalizator de transformare a sărurilor amoniacale și se regăsește la sfîrșit [1]:

$$R{\cdot}COONH_4 \rightleftharpoons R{\cdot}COOH + NH_3$$

$$NH_3 + CO_2 \rightleftharpoons NH_2COOH$$

$$R{\cdot}COOH + NH_2COOH \rightleftharpoons R{\cdot}CONH_2 + H_2CO_3$$

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H_2O + CO_2$$

Din literatura de specialitate rezultă că nu se cunoaște nici un catalizator pentru această reacție.

Măsurarea cantității de CO_2 este indicată pentru formarea acidolizei de uree sau pentru formarea suplimentară de amidă, prin intervenția acidului carbamidic [1].

De asemenea, și biuretul care se formează din descompunerea ureei poate suferi acidoliză. Amida primară reacționează mai ușor decît cea secundară; se presupune că reacția se efectuează în două etape: o primă fază din acid alofanic liber $NH_2 - CONHCOOH$, care se descompune imediat în CO_2, NH_3 și uree; în a doua fază ureea transformă ulterior o a doua moleculă de acid în amidă.

Partea experimentală

Reacțiile dintre acizi grași și uree s-au realizat la temperaturi cuprinse între 140 și 230°C, temperaturi la care în condițiile date are loc descompunerea ureei.

S-a urmărit obținerea unor amide grase pe bază de acid stearic, acid oleic și acizi rezultați din uleiurile vegetale. Prima parte a studiului s-a axat pe obținerea amidei acidului stearic ca acid saturat și a acidului oleic nesaturat din seria acizilor olefinici.

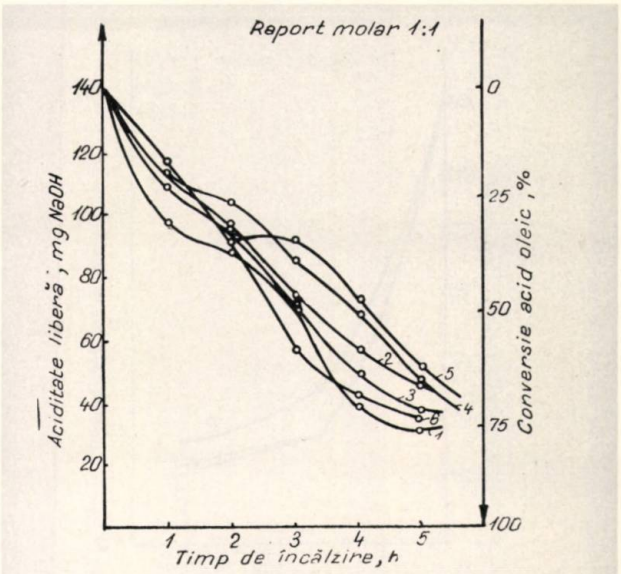


Fig. 4. Variația acidității în funcție de procedeul de încălzire (gradarea temperaturii în trepte):
1 — 150; 170; 190°C; *2* — 150; 170; 190°C; *3* — 150; 170; 190°C; *4* — 150; 170; 190°C; *5* — 150; 170; 190°C; *6* — 150; 170; 190°C.

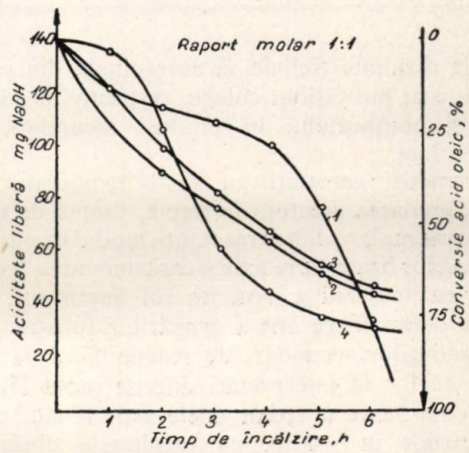


Fig. 5. Variația acidității în funcție de procedeul de încălzire (gradarea temperaturii în trepte):
1 — 150; 170; 190°C; *2* — 150; 170; 190°C; *3* — 150; 170; 190°C; *4* — 150; 170; 190°C.

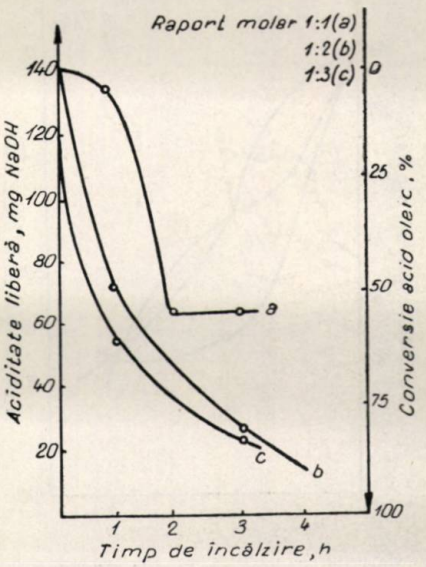


Fig. 6. Variația acidității în funcție de raportul molar; 180; 220°C.

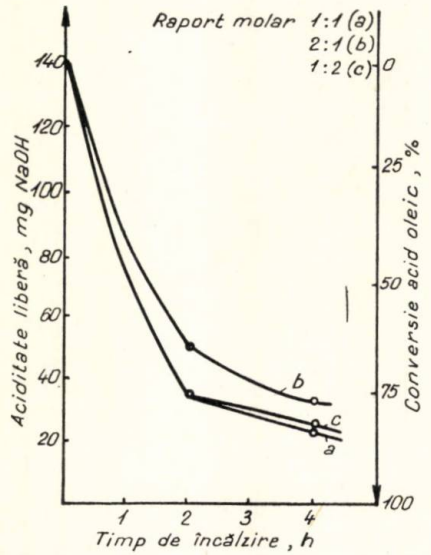


Fig. 7. Variația acidității în funcție de raportul molar; 200; 230°C.

Amidele rezultate trebuie să corespundă din punctul de vedere al purității și culorii, respectiv al acidității libere și conținutului în produși secundari, unor condiții date.

Parametrii cercetați au fost: temperaturile de reacție, gradarea acestora în trepte, timpul de reacție, raporturile molare dintre reactanți, modul de purificare a produselor brute de reacție și caracterizarea acestora.

Partea analitică a avut un rol important, metodele de determinare atît a grupărilor funcționale cît și a produșilor secundari de reacție fiind variate și putînd da loc la interpretări diferite (nota II).

În continuare se redau unele aspecte ale variației parametrilor în studiu, cu rezultatele obținute și discutarea lor.

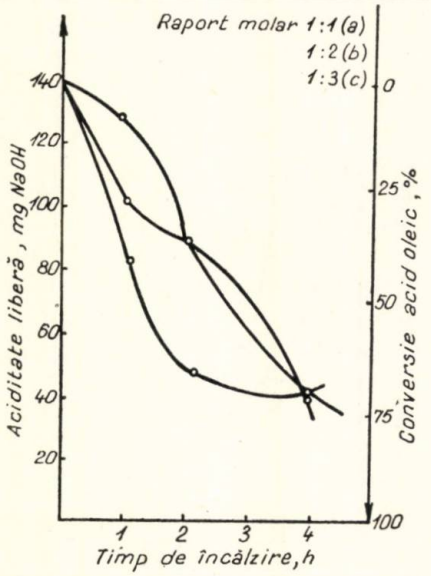


Fig. 8. Variația acidității în funcție de raportul molar; 150; 170; 190°C.

Tehnologia aplicată

Din lucrare rezultă că modul de încălzire a reactanților în cursul reacției are o influență asupra rezultatelor obținute.

Diferiți autori enunță moduri variate de încălzire:

— Încălzirea în trepte se realizează printr-o ridicare progresivă a temperaturii cu timpi determinați la fiecare treaptă, ca, de exemplu, la 150°C — o oră, apoi la 160°C — o oră și o urcare timp de două ore pînă la 190°C.

— O altă posibilitate permite creșterea foarte rapidă a temperaturii pînă la 230°C, temperatură care se menține timp de două ore.

— Lucrînd tot în exces de uree, se propune încălzirea amestecului de reactanți între 180 și 250°C, temperaturile foarte mari fiind necesare pentru o îndepărtare cît mai completă a apei și a acidului cianuric formate în reacție.

Pentru a elimina efectul de autocondensare a ureei se poate introduce amestecul de reacție acid oleic-uree (2: 1) direct la 200°C, după care se urcă progresiv temperatura la 230°C, unde se menține timp de circa două ore.

Influența temperaturii

Reacția de amidare cu uree este o reacție complexă ca mecanism, modul de descompunere a ureei și viteza de reacție a produșilor secundari fiind funcție de căldura aplicată și modul de încălzire. Din punct de vedere cinetic urmărirea reacției se poate face prin determinarea conversiei acidului organic la amidă, în timp și la temperaturi diferite, exprimată în aciditate liberă.

Dozarea amoniacului și a bioxidului de carbon pe parcurs s-a dovedit neesențială, amoniacul reacționînd pe măsura formării lui. Astfel, în diferite experiențe concentrația maximă dozabilă de amoniac la un moment dat a fost de 0,016%.

Analitic s-au urmărit și ureea nereacționată, proporția de amidă formată, și ca produs secundar decelabil în mai mare măsură biuretul. Concordanța dintre aceste date va fi analizată în partea analitică (nota II).

Acțiunea temperaturii apare clar din figurile 1 și 2. La raporturi molare acid oleic/uree de 1/1 și 1/2, conversia acidului crește cu creșterea temperaturii și cu timpul de reacție.

Astfel, o conversie de aproape 50% este atinsă la 190°C după o oră de reacție, în timp ce la 140°C nici după șase ore nu depășește 40%.

La temperaturi mai scăzute chiar cu exces de uree (fig. 2) se obțin conversii mici. Pentru raport molar de 1/3 la 150°C au loc reacții secundare în care participă și amida formată.

La temperaturi mai mari (190°C) excesul de uree, care nu depășește un raport de 1/2, permite o conversie mai bună a acidului (circa 80—90%), dar în amestecul de reacție apare o cantitate mai mare de produși secundari.

Pentru temperaturi foarte ridicate (200 și 230°C), conversiile sînt mai mari de 75% după o oră de încălzire și se mențin ca atare la prelungirea timpului de reacție. În cazul unui exces de uree (raport molar

1/2), la un moment dat se observă o scădere a conversiei ca urmare a reformării ureei în reacţie.

Gradarea temperaturilor în trepte

Influenţa modului de încălzire în trepte şi a duratei pe fiecare treaptă în parte apare evidentă în figurile 3, 4 şi 5. La un timp total de reacţie de patru ore, conversiile nu depăşesc 70%, dar, urmărind cinetica, se observă bune rezultate atunci cînd iniţial se aplică temperaturi mai scăzute, 130—140°C, apoi se trece la a doua treaptă la nivel de 150—170°C, şi durata cea mai mare, circa două ore, de încălzire se realizează la 180—190°C (fig. 3). Şi aici se observă că modul de încălzire, respectiv o încălzire treptată şi înceată, permite o alură a reacţiei convenabilă, dar apar produşi secundari.

După şase ore, la încălzirea în trepte şi lentă conversiile acidului oleic depăşesc 75% (fig. 5).

Ridicînd temperatura şi lucrînd la 180°C (o oră) şi la 230°C (două ore) conversiile ating 80% pentru un timp total de reacţie mult mai scurt de circa trei ore (fig. 6) în condiţiile unui exces de uree.

Introducerea rapidă a amestecului de reacţie direct în baia încălzită la 200°C şi apoi urcarea temperaturii la 230°C, cu menţinerea la această treaptă timp de două ore, duce la o conversie ceva mai bună, aciditatea produsului brut fiind de circa 20 mg KOH. Această variantă aduce însă schimbări în mersul reacţiei şi în calitatea produsului obţinut (fig. 7).

Influenţa raporturilor molare

Ţinînd seama de raportul stoechiometric de 1 : 1 derivat din reacţia principală, studiul influenţei temperaturii s-a realizat pornind de la această bază. După unii autori excesul unuia dintre reactanţi ar putea grăbi reacţia şi mări conversia. Teoretic ipoteza ar fi justificată prin faptul că au loc reacţii reversibile.

Lucrînd cu diferite raporturi molare la aceleaşi gradaţii de temperatură, respectiv pînă la 190°C (fig. 8), nu apar deosebiri mari în nivelurile atinse de conversie după 4—6 ore (în jur de 75%). Mersul reacţiei la raport 1/1 este net. La raporturi de 1/1,5 şi 1/2 curbele care prezintă o variaţie foarte mare a acidului oleic liber la diferite momente ale reacţiei presupun apariţia pe parcurs a unei serii de reacţii secundare, unele reversibile, explicate prin excesul de uree şi produşii de descompunere termică a acesteia aflaţi în reacţie.

Dacă nivelul temperaturii superioare este ceva mai scăzut (circa 180°C), atunci aceste anomalii se observă clar la un exces mai mare de uree (raport molar 1/3) (fig. 9).

La varianta de lucru în care temperaturile de regim sînt cuprinse între 200 şi 230°C, excesul de uree duce la o conversie mai rapidă a acidului şi se observă că unii produşi secundari (de exemplu biuretul) nu mai apar în amida obţinută.

Timpul de reacţie

Alegerea unui timp convenabil de reacţie este legată de regimul temperaturilor şi de excesul de uree.

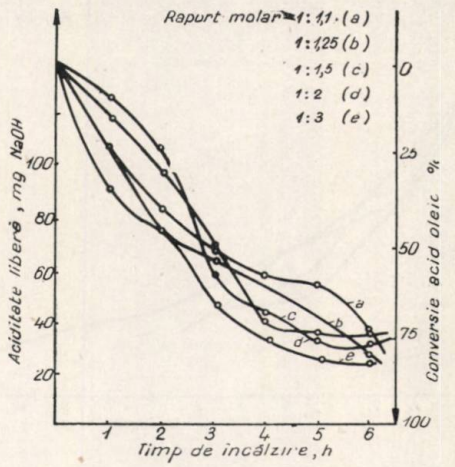


Fig. 9 *a*. Variaţia acidităţii în funcţie de raportul molar; 150; 170; 190°C.

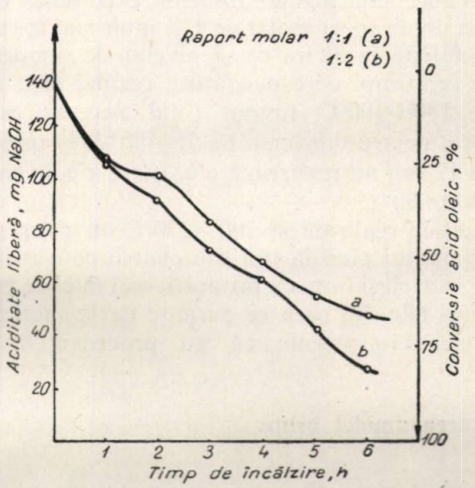


Fig. 9 *b*. Variaţia acidităţii în funcţie de raportul molar; 150; 170; 190°C.

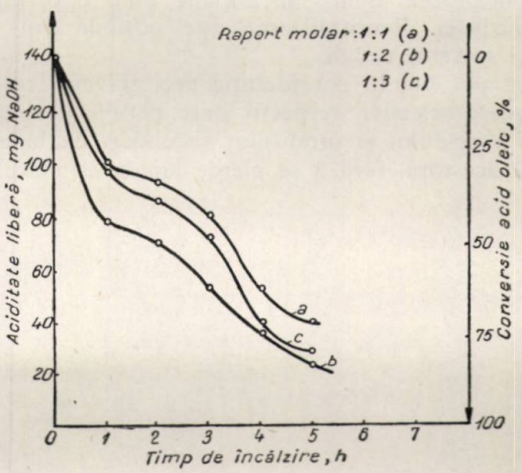


Fig. 9 *c*. Variaţia acidităţii în funcţie de raportul molar; 150; 170; 190°C.

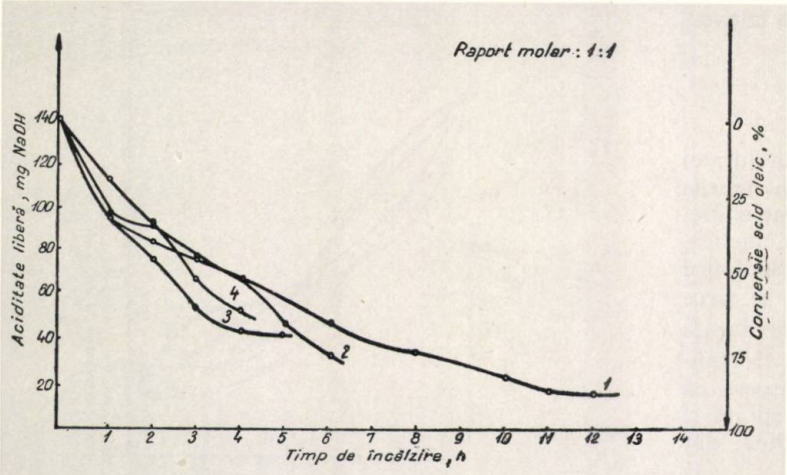


Fig. 10. Variația acidității în funcție de timpul total de reacție (încălzire efectuată între trepte):
1 — 140; 150; 160; 170; 175; 180; 185; 190°C; *2* — 150; 170; 190°C;
3 — 150; 170; 190°C; *4* — 150; 170; 190°C.

Deoarece concluziile primelor experiențe duc la alegerea unui raport molar de 1/1, mult mai economic, iar modul de încălzire ca și nivelul de temperatură maxim cer timpi corespunzători, rezultă (fig. 10) că pentru 180—190°C timpul total necesar este de 4—6 ore, pentru conversii de 75—80%. O prelungire pînă la 12 ore nu realizează o creștere a conversiei cu mult peste 80%.

Reacțiile realizate la 200—230°C au permis scurtarea timpului pînă la trei ore pentru conversii similare, și în același timp cu proporții mai mici de produși secundari (fig. 7), ceea ce permite de la început alegerea acestei variante ca un procedeu aplicabil.

Purificarea amidei brute

Amidele brute obținute din reacția cu uree au o aciditate liberă reziduală destul de mare, circa 10—35 mg KOH după procedeul aplicat. În afară de aceasta au un conținut de produși secundari și de uree nereacționată de circa 0,1—5%.

Purificarea amidei se impune fiind o cerință a utilizării ei. Recristalizarea este posibilă din mai mulți solvenți uzuali.

Se pot lua în considerație acei solvenți care se dovedesc selectivi, respectiv care permit o solubilizare a acidului și produșilor secundari cu îndepărtarea acestora, fără a se pierde amida ca atare. De acest fapt depind randamentele în produs finit.

În laborator sub formă de încercări preliminare s-au încercat mai mulți dizolvanți, pe o șarjă de amidă cu un conținut foarte mare în acid oleic nereacționat (35 mg KOH, aciditate liberă). Dizolvanții folosiți au fost alcool, etilic, benzen, eter de petrol, white-spirt, alcool izopropilic, acetonă și, de asemenea, un procedeu mecanic de eliminare a acidului prin presare.

Din tabela 1 rezultă o îmbunătățire reală a calității produselor în jur de 8—15 mg KOH aciditate liberă. În același timp apare clar că de solvent și de capacitatea lui de dizolvare a impurităților și a amidei depind randamentele în produse recristalizate. Cele mai bune randamente, 86, respectiv 73%, s-au obținut cu eter de petrol, respectiv white-spirt, ceea ce a determinat alegerea drept cei mai indicați solvenți ai derivaților din petrol.

Tabela 1

Solvent utilizat	Solubilitatea amidei % 25°C	Aciditate după purificare, mg KOH	Randament după purificare, %
Alcool etilic	30	19,4	36
Benzen	—	8,2	60
Eter de petrol	insolubil	9,5	86
White-spirt	% dispersabil	11	73
Alcool izopropilic	59	14,8	61
Acetonă	15	18	58
Produs presat	—	16	30

Concluzii

Procedeul de obținere a amidelor grase prin reacția dintre acizii grași și uree se prezintă ca o tehnologie care produce substanțe tehnice valoroase și corespunzătoare cerințelor.

Amidele grase printr-o extindere a domeniilor de aplicare pot forma o fabricație interesantă a industriei noastre chimice.

Studiul întreprins se completează în lucrările ulterioare cu analiza cineticii și a mecanismelor de reacție și cu evaluarea oleoamidei la prelucrarea poliolefinelor.

Graţiela Stănescu şi Viorica Bozgan

SPECTRELE DE ABSORBŢIE ÎN INFRAROŞU ALE SULFATULUI DE CALCIU REZULTAT LA PREPARAREA ACIDULUI FOSFORIC

La prepararea acidului fosforic prin tratarea la cald a făinii de fosforite cu acid sulfuric se formează, alături de alţi produşi secundari, un precipitat voluminos de sulfat de calciu. Sulfatul de calciu rezultat din reacţie poate exista ca anhidrit, $CaSO_4$, semihidrat, $CaSO_4 . {}^1/_2\ H_2O$, sau dihidrat, $CaSO_4 . 2H_2O$, după condiţiile de lucru [1]. În toate cazurile, iniţial se formează semihidratul de calciu, care trece apoi în forma stabilă corespunzătoare condiţiilor date.

În mod obişnuit, în procesul de preparare a acidului fosforic se urmăreşte separarea sulfatului de calciu sub formă de dihidrat $CaSO_4.2H_2O$, ale cărui cristale individuale mari, uşor filtrabile, permit ca acidul fosforic reţinut să poată fi îndepărtat cu o cantitate minimă de apă. De asemenea, una dintre principalele condiţii la obţinerea acidului fosforic prin metoda cu dihidrat este absenţa semihidratului de calciu, la sfîrşitul procesului de extracţie, care «întăreşte» precipitatul de dihidrat la spălare pe filtru sau în conductele de circulaţie.

În cadrul procesului tehnologic de preparare a acidului fosforic din fosforite de Vietnam [2], compoziţia sulfatului de calciu rezultat din reacţie a fost stabilită cu ajutorul spectrelor de absorbţie în infraroşu.

Metoda de analiză cu ajutorul spectrelor de absorbţie în infraroşu este folosită în special la identificarea şi studiul moleculelor organice, şi aplicarea ei în domeniul analizei anorganice este destul de recentă.

Solubilitatea substanţelor anorganice în solvenţi polari, care îşi au propriile lor benzi de absorbţie în domeniul infraroşu, precum şi faptul că soluţiile apoase atacă majoritatea materialelor din care sînt confecţionate cuvele folosite în infraroşu, au necesitat folosirea unor tehnici de lucru mai speciale [3, 4, 5].

În general, substanţele anorganice sînt analizate în stare solidă, sub forma unor suspensii în nujol sau a unor filme subţiri din minerale, fin măcinate, cu dimensiuni ale particulelor de ordinul micronilor, depuse pe ferestre de sare [4].

În ultimul timp s-a răspîndit larg metoda pastilării substanţei cu bromură de potasiu [3, 6, 7]. Faţă de celelalte metode această metodă prezintă o serie de avantaje, care constau în primul rînd în faptul că, bromura de potasiu fiind practic inactivă în domeniul infraroşu, dispar dificultăţile de compensare care se întîlnesc la spectrele soluţiilor şi ale suspensiilor, cantitatea de substanţă utilizată fiind de circa 1 mg. Din aceste motive, în lucrarea de faţă s-a utilizat tehnica de lucru cu pastile din bromură de potasiu.

Spectrele de absorbţie în infraroşu ale sulfaţilor în general au fost cercetate în numeroase lucrări [5, 7, 8, 9, 10, 11, 12]. S-a constatat că în toate cazurile rolul anionului bivalent îl are grupa tetraedrică SO_4^{2-}. Spectrele de absorbţie ale sulfaţilor se caracterizează prin prezenţa unei benzi late de absorbţie în intervalul 8—10 μ (1 250—1 000 cm^{-1}), şi un al doilea maxim de absorbţie mai puţin intens în domeniul 15—16 μ (666—625 cm^{-1}.)

Studii asupra spectrelor de absorbţie ale unor sulfaţi au arătat că modificările care apar în poziţia şi intensitatea benzilor care caracterizează ionul SO_4^{2-} se datoresc naturii cationului. Într-adevăr diferenţele dintre razele cationilor, dintre cîmpurile lor electrostatice şi schimbările de simetrie din moleculă pot provoca deplasări ale benzilor de absorbţie.

În cazul sulfaţilor de calciu, anhidrit, semihidrat şi gips, structura spectrelor lor de absorbţie în infraroşu este practic identică în domeniul frecvenţelor fundamentale ale ionului SO_4^{-2}, spectrele lor fiind diferite numai în domeniul 2,5—6 μ (4 000—1 666 cm^{-1}), în care apar benzi caracterizînd vibraţiile moleculei apei de cristalizare. Aceste deosebiri au fost stabilite şi pe cale experimentală, după deshidratarea artificială a gipsului, spectrele anhidritului şi gipsului deshidratat apar identice.

Spectrele anhidritului, $CaSO_4$, semihidratului $CaSO_4 . {}^1/_2\ H_2O$ şi gipsului $CaSO_4.2H_2O$ au fost înregistrate în intervalul 2—25 μ (5 000—400 cm^{-1}), în pastile de bromură de potasiu. Figurile 1, 2, 3 reprezintă spectrele de absorbţie în infraroşu ale $CaSO_4$, $CaSO_4 . {}^1/_2\ H_2O$, $CaSO_4.2\ H_2O$.

În tabela 1 sînt redate benzile de absorbţie ale acestor trei substanţe, cu indicaţia intensităţii lor relative şi cu atribuirile modurilor de vibraţie. În general, au fost identificate frecvenţele fundamentale ale ionului SO_4^{2-} şi vibraţiile caracteristice moleculelor apei de cristalizare.

După cum rezultă din tabela 1, grupul SO_4^{2-} este identificat prin benzile de la 604—605 cm^{-1}, 630—670 cm^{-1} şi prin banda lată de la 1 100—1 170 cm^{-1} care apare ceva mai deplasată la anhidrit. Benzile din regiunile 604—607 şi 660—670 cm^{-1} comune celor trei sulfaţi se datoresc vibraţiilor de încovoiere triplu degenerate, $\nu_4(SO_4)$ [8, 9]. În spectrul semihidratului de calciu apare în plus banda de la 630 cm^{-1}, care, după indi-

Tabela 1

$CaSO_4.2H_2O$, cm^{-1}	$CaSO_4.1/2\,H_2O$, cm^{-1}	$CaSO_4$, cm^{-1}	Atribuiri
		590 t	
604 t	604 t	607 t	ν_4 (SO_4) încovoiere
	630 m		ν_4 (SO_4) întindere
670 t	660 t	670 t	ν_4 (SO_4) întindere
	1 010 m		ν_1 (SO_4) întindere
		1 060 t	ν_3 (SO_4) întindere
	1 100 t		ν_3 (SO_4) întindere
1 120—1 170 t	1 120 t		ν_3 (SO_4) întindere
	1 160 t	1 060 t	ν_3 (SO_4) întindere
1 630 t	1 628 m		ν_2 (H_2O) încoviere
1 690 m			ν_2 (H_2O) încovoiere
3 250 m			$\nu_2 + \nu_2$ (H_2O) întindere
3 410—3 420 t			ν (H_2O) întindere
3 540—3 560 t	3 565 m		
	3 620 t		

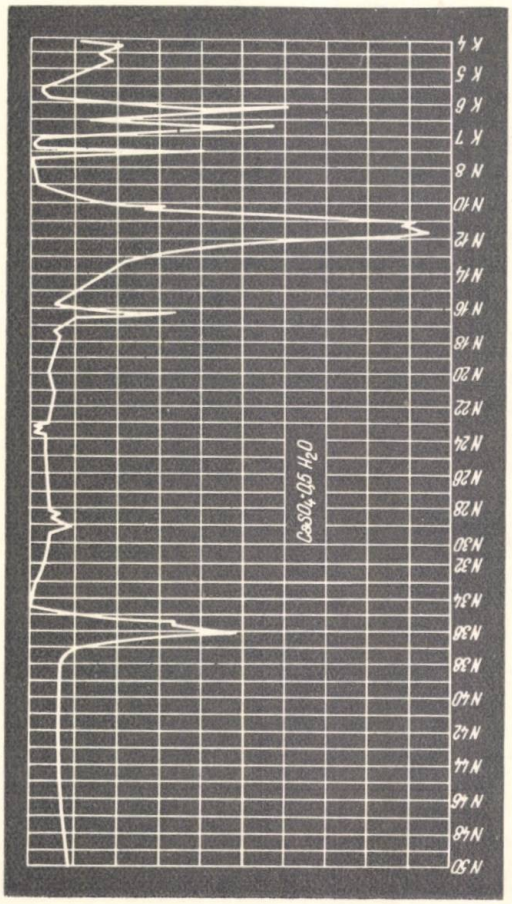


Fig. 1.

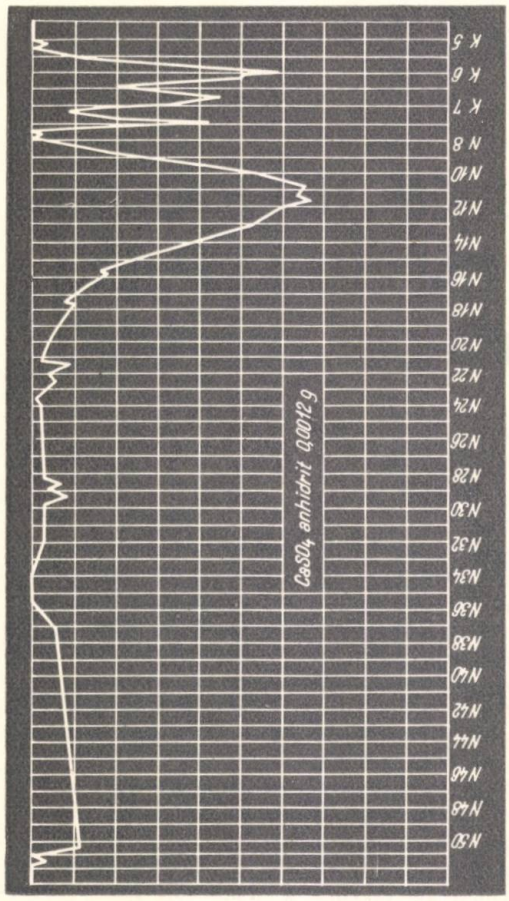


Fig. 2.

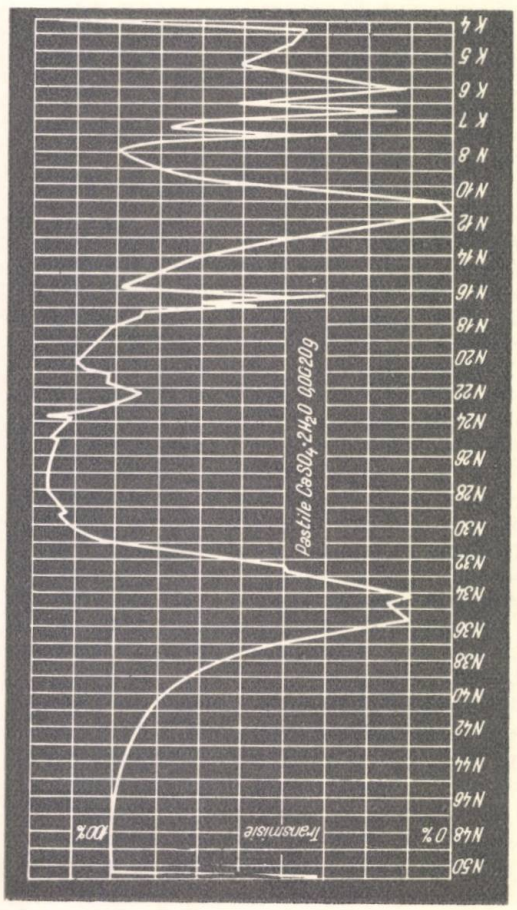


Fig. 3.

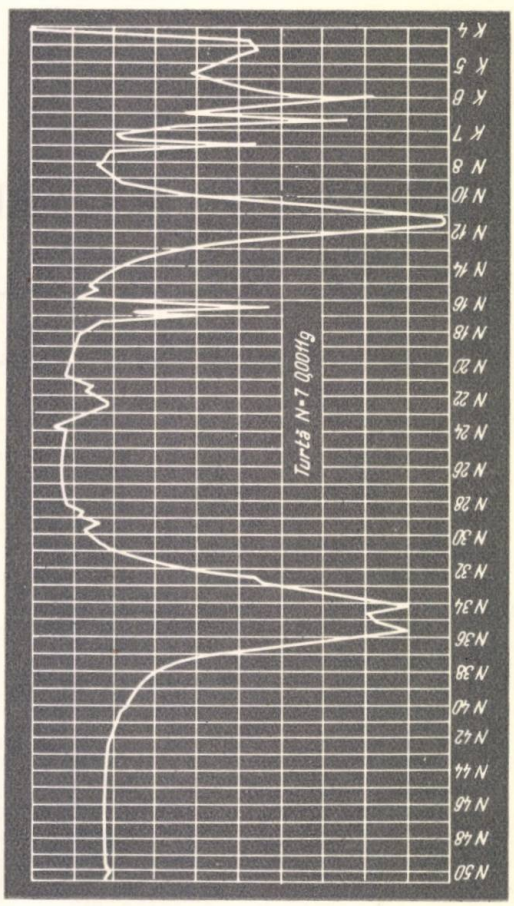


Fig. 4.

cațiile din literatura de specialitate poate fi atribuită aceleiași vibrații [9]. Banda de la 1 010 cm^{-1} din spectrul semihidratului de calciu poate fi atribuită vibrației totale simetrice de întindere nedegenerate $\nu_1(SO_4)$ [9], prin analogie cu banda 1 020 cm^{-1} din spectrul $CuSO_4.H_2O$ [8]. Între 1 060 și 1 170 cm^{-1} în cele trei substanțe apar vibrațiile de întindere triplu degenerate $\nu_3(SO_4)$ [8, 9, 11].

În spectrele sulfaților de calciu dihidrat, $CaSO_4.2H_2O$, și semihidrat, $CaSO_4.^1/_2\ H_2O$, apa de cristalizare este pusă în evidență prin benzile din regiunea 5,92—6,13 μ, 3,07 și 2,77—2,94 μ (1 690—1 630, 3 250 și 3 600—3 400 cm^{-1}), și cercetarea ei în domeniul infraroșu poate furniza informații asupra stării de legătură în cristal. Deplasările benzilor apei de cristalizare față de benzile caracteristice vaporilor de apă se datoresc legăturilor de hidrogen dintre grupele OH din moleculele apei cu ionii exteriori și coordinării ionilor de metal la atomul de oxigen al apei. Totuși, datele din literatura de specialitate arată că, în cazul sulfaților de calciu hidratați, regiunile 3 μ (3 330 cm^{-1}) și 6 μ (1 666 cm^{-1}) sînt mai puțin sensibile la efectele de coordinare și la legăturile de hidrogen [8].

Vibrația de încovoiere ν_2 (H_2O) este pusă în evidență prin benzile de la 1 630 și 1 690 cm^{-1} în spectrul sulfatului de calciu dihidrat [8, 12] și prin banda de la 1 628 cm^{-1} de intensitate mai slabă, din semihidratul de calciu. La 3 250 cm^{-1} apare o bandă de combinare a vibrațiilor de întindere $\nu_2+\nu_2$ (H_2O) [8, 9]. Această bandă lipsește din spectrul semihidratului de calciu.

Vibrațiile de întindere, ν_2 și $\nu_3(H_2O)$ din sulfatul de calciu dihidrat apar la 3 410, 3 540 și 3 560 cm^{-1} [8, 9, 12]. La semihidratul de calciu, regiunea 3 400—3 600 cm^{-1} apare mai diferită față de aceeași regiune din spectrul dihidratului de calciu. Astfel, la 3 565 cm^{-1} se află o singură bandă de absorbție, de intensitate mai slabă, iar la 3 620 cm^{-1} se află o bandă suficient de puternică, caracterizînd vibrațiile de OH liber.

În spectrul sulfatului de calciu anhidru, benzile caracteristice apei de cristalizare, după cum era și natural, lipsesc; din acest motiv spectrul acestei substanțe apare diferit față de spectrele semihidratului și anhidritului.

Deplasările sau lipsa benzilor de absorbție caracteristice apei de cristalizare și modificările care apar în pozițiile benzilor caracterizînd ionul SO_4^{2-} au făcut posibilă identificarea sulfaților de calciu, anhidrit, semihidrat și dihidrat, în prezență. În acest scop au fost selecționate benzile caracteristice, benzi care

Tabela 2

Substanța	cm⁻¹				
$CaSO_4.2H_2O$					1 690, 3 250, 3 410—3 420
$CaSO_4.1/2\ H_2O$		630	1 010		
$CaSO_4$	590			1 060	

prin poziția și intensitatea lor pot servi la identificarea fiecărei substanțe în parte. În tabela 2 sînt redate benzile caracteristice pentru sulfatul de calciu dihidrat, semihidrat și anhidrit.

Atribuirile vibrațiilor caracteristice grupelor din molecula celor trei sulfați și selecționarea benzilor de absorbție caracteristice au servit la stabilirea compoziției sulfatului de calciu produs secundar din procesul de preparare a acidului fosforic, din fosforite de Vietnam și acid sulfuric. În acest scop, pulpa a fost separată prin filtrare pe creuzete filtrante și spălată, pentru îndepărtarea acidului fosforic și a apei, cu eter etilacetic, după care a fost uscată. Spectrele turtei uscate au fost înregistrate în intervalul 600—5 000 cm^{-1} și comparate cu spectrele sulfaților de calciu anhidrit, semihidrat și dihidrat. Analiza s-a executat la diferite intervale de timp. S-a stabilit că după aproximativ 5—30 min de la începutul reacției turtele conțin, pe lîngă o cantitate mică de fosforită nereacționată și gips, o cantitate de semihidrat de calciu. Analiza în infraroșu a turtelor după 2—24 de ore de la începerea reacției a pus în evidență numai benzile caracteristice sulfatului de calciu dihidrat și a arătat că după acest interval de timp întreaga cantitate de semihidrat prezent în precipitatul de sulfat de calciu este transformată în gips. Analiza aceleiași turte după un interval de timp de circa 90 de zile de la preparare a arătat aceeași compoziție chimică.

În scopul unei evaluări aproximative a conținutului în semihidrat prezent în turte, la diferite intervale de timp de la începerea reacției, au fost efectuate amestecuri sintetice din sulfat de calciu dihidrat și semihidrat de calciu, în proporții variind între 70 și 90% pentru gips și 30—35% pentru semihidrat. Compararea spectrelor turtelor cu spectrele amestecurilor sintetice a pus în evidență, la turtele luate din vasul de reacție după 5—30 min, prezența semihidratului de calciu, în proporții variind între 15 și 5%. În figura 4 este reprezentat spectrul unei turte după două ore de la începerea reacției.

Spectrul acestei probe, comparabil cu spectrul dihidratului de calciu, arată că după două ore de la atac întreaga cantitate de semihidrat este total transformată în dihidrat.

În concluzie, se poate afirma că folosind metoda spectrelor de absorbție în infraroșu s-a putut stabili cu exactitate compoziția precipitatului de sulfat de calciu obținut la prepararea acidului fosforic. Acest lucru a servit la stabilirea timpului de reacție necesar formării gipsului ca formă stabilă, în scopul realizării în bune condiții a unor operații din cadrul procesului tehnologic.

Bibliografie

1. Pozin, M. E. Tehnologia sărurilor minerale. București, Ed. tehnică, 1953.
2. Man, M., Preda, V. și Popescu, A. În: Rev. Chim., 12, nr. 11, 1961, p. 637.
3. Clark, G. L. The encyclopedia of spectroscopy, N.Y., 1960.
4. Hunt, J. M., Wisherd, M. P. și Bonham, L. C. În: Anal. Chem. 22, 1950, p. 1 478.
5. Miller, A. F., Wilkins, H. Ch. În: Anal. Chem. 24, nr. 8, 1952, p. 1 253.
6. Röpke, H. Neudert, W. În: Ztschr. anal Chem. 170, nr. 1, 1959, p. 78—95.
7. Tai, H. și Underwood, A. L. În: Anal. Chem. 29, nr. 10, 1957, p. 1 430.
8. Gamo, Y. În: Bull of chem. Soc. Japan. 34, nr. 6, iun. 1961, p. 764.
9. Hass, M. și Sutherland, G. B. B. M. În: Proceedings of Roy. Soc. A. 236, 1956, p. 427.
10. Ahmanova, M. V. În: Usp. Himii, 28, nr. 3, 1959, p. 312.
11. Bellamy, L. J. The infrand spectra of Complex Molecules, London 1956.
12. Zaițev, G. A. ș.a. În: Jurnal experimentalnoi i teoreticeskoi fiziki 12, nr. 6 1955, p. 857—863.

Iudith Mercea

ANALIZĂ SIMPLĂ PENTRU CÎTEVA SOLUŢII APOASE MARCATE CU DEUTERIU

Literatura de specialitate arată că în ultimii ani aplicarea izotopilor stabili în cercetări de chimie, fizică, biologie, medicină etc. este tot mai frecventă. Un rol deosebit în aceste aplicaţii revine substanţelor marcate cu deuteriu, în primul rînd apei, dar şi acizilor, bazelor şi substanţelor organice. Analiza izotopică directă pe aceste substanţe marcate este însă dificilă şi laborioasă. De aceea s-a căutat o metodă pentru a elibera total hidrogenul marcat din ele şi de a efectua pe urmă analiza izotopică a acestuia printr-una dintre metodele cunoscute (spectrometrie de masă sau cromatografie gazoasă).

În lucrarea de faţă ca metodă de obţinere a hidrogenului s-a ales descompunerea substanţei marcate, iar analiza lui s-a făcut prin cromatografie gazoasă [1], utilizînd ca eluant hidrogen de compoziţie naturală, şi ca detector o celulă de conductibilitate termică [2].

Pentru apa marcată cu deuteriu literatura de specialitate indică ca agent de descompunere hidrura de calciu (CaH_2) pură [3], [4], [5], deoarece în urma reacţiei practic nu apare fracţionare izotopică [5], [6].

În lucrarea de faţă metoda descompunerii cu hidrură de calciu a fost extinsă şi pentru analiza de soluţii de acid, bază, ser sanguin şi urină marcate cu deuteriu. De asemenea, se dau rezultatele obţinute folosind ca agent de descompunere hidrură de litiu şi aluminiu ($LiAlH_4$), substanţă mai uzuală în laboratoarele de chimie decît hidrura de calciu.

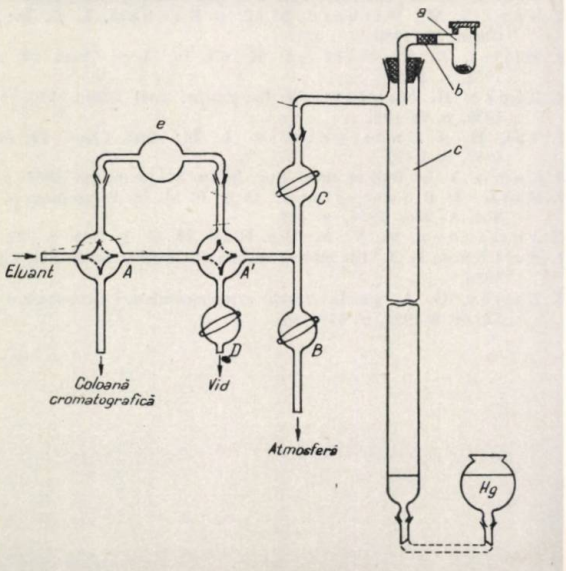


Fig. 1. Dispozitivul experimental.

Aparatura. Metoda de lucru

Dispozitivul experimental este reprezentat în figura 1. El este confecţionat din sticlă şi se compune dintr-un by-pass *AA'*, un tub manometric *C* de aproximativ 800 mm lungime şi 20 mm diametru şi tubuşorul de descompunere propriu-zis *a* prevăzut cu o frită de sticlă *b* pentru a evita antrenarea CaH_2 sau a $LiAlH_4$.

Pentru realizarea unei analize se introduce agentul de descompunere (pe cît posibil într-o boxă uscată) în tubuşorul *a*, se astupă cu un dop de cauciuc şi se introduce în dopul care închide tubul *c*. Cu robinetele *AA'* în poziţia indicată în figura 1, robinetul *B* închis şi *C* şi *D* deschise se videază instalaţia. Apoi, închizînd robinetul *C*, se controlează etanşeitatea; dacă aceasta este asigurată, prin dopul tubuşorului *a* se introduce proba cu ajutorul unei seringi. Hidrogenul degajat în reacţia de descompunere umple tubul *c*. După încetarea degajării hidrogenului se închide robinetul *D*, se deschide *C*, şi cu para *d* se stabileşte în volumul de probă *e* o presiune corespunzătoare eluantului. Închizînd robinetul *C* şi manevrînd corespunzător *AA'*, eluantul antrenează proba de gaze în coloana cromatografică şi apoi în celula de conductibilitate termică. Operaţia aceasta se repetă pînă la epuizarea gazului din tubul *C*.

Cu aproximativ 0,15 ml substanţă marcată (apă, acid etc.), instalaţia descrisă permite efectuarea în medie a şase măsurători. Se lucrează cu un exces de agent de descompunere, iar la folosirea $LiAlH_4$ tubuşorul se încălzeşte pentru a descompune hidroxidul format şi a asigura degajarea totală a hidrogenului din substanţa de analizat.

Rezultatele experimentale

Deoarece, pe de o parte, conţinutul de deuteriu al substanţei analizate prin descompunere se reduce la jumătate, pe de altă parte compoziţia izotopică atît a eluantului cît şi a CaH_2 sau $LiAlH_4$ poate diferi de cea naturală, metoda de analiză descrisă se poate folosi cu succes şi cu precizia cerută pentru probe cu concentraţii mai mari decît aproximativ 1 mol % deuteriu.

Pentru etalonare s-au folosit probe de apă standard cu un conţinut de deuteriu cuprins între 0,867 şi 6,960 mol% D_2, preparate din apă grea (99,0 mol% D_2) prin diluare cu apă distilată şi măsurate prin metoda picnometrică [7]. Curentul de încălzire a punţii de conductibilitate era de $I = 200$ mA şi $I = 250$ mA (CaH_2), respectiv de $I = 200$ mA ($LiAlH_4$). Drept eluant şi gaz de referinţă s-a folosit hidrogen din tub, purificat prin trecere peste azbest platinat la aproximativ 120°C şi uscat pe silicagel; debitul era de 1,5 l/h.

Rezultatele obţinute pentru descompunerea apei sînt reprezentate în curbele de etalonare din figurile 2 şi 3.

Fiecare valoare este media a 4—7 măsurători făcute în urma unei singure descompuneri. Reproductibilitatea descompunerii

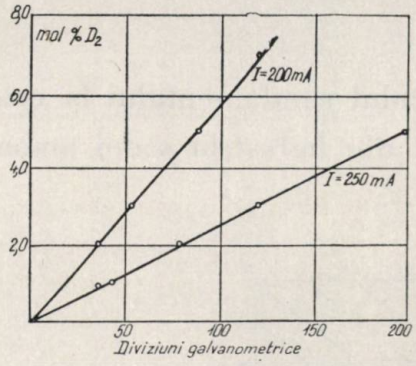


Fig. 2. Curba de etalonare la descompunerea cu CaH_2.

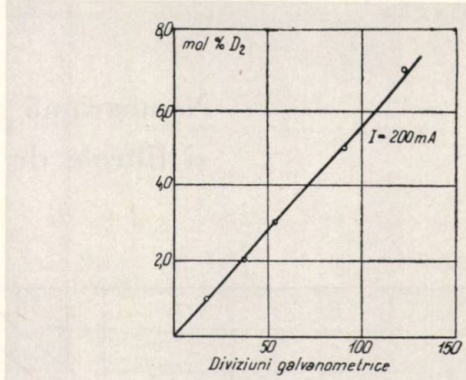


Fig. 3. Curba de etalonare la descompunerea cu $LiAlH_4$.

s-a controlat făcînd cu una dintre probele standard (6,960 mol% D_2) cîte trei descompuneri atît cu CaH_2 cît şi cu $LiAlH_4$. Se constată o bună concordanţă între rezultatele obţinute cu aceste două substanţe.

S-a preparat acid sulfuric (0,8 *M*) marcat de 6,86 mol% D_2 din apă-standard şi H_2SO_4 p.a. cu densitate mai mare decît 1,83; de asemenea, s-a preparat un acid sulfuric greu (0,8 *M*) de 97,3 mol% D_2 din D_2SO_4 (90 mol% D_2) şi D_2O (97,37 mol% D_2).

S-a obţinut hidroxid (0,8 *M*) marcat de 6,96 mol% D_2 prin descompunerea apei-standard corespunzătoare cu sodiu metalic.

Studiul transportului apei în organismele vii [8] se efectuează prin administrarea unei cantităţi determinate de apă marcată şi urmărirea repartizării acesteia în special în sînge şi urină. Presupunînd că în cadrul acestei probleme schimbul izotopic în organism este neglijabil, pentru rezolvarea ei se cere analiza izotopică a sîngelui şi urinei. De aceea s-a preparat ser sanguin şi urină marcate, adăugînd la acestea apă-standard şi ţinînd seamă la calculul concentraţiei în deuteriu că în compoziţia lor apa intră în proporţie de 92, respectiv 96% [9]. Astfel s-a obţinut ser sanguin cu 3,10 mol% D_2 şi urină cu 3,00 mol% D_2 şi s-a admis că la reacţia de descompunere nu are loc schimb izotopic între apă şi celelalte componente care conţin hidrogen (serumalbumine, serumglobuline, uree etc.).

Tabela 1

Soluţia apoasă marcată	mol% D_2	Diviz. galvanometru
D_2O	97,35	131,9 ± 2,0
D_2SO_4	97,30	131,0 ± 1,5
H_2O	6,960	120,6 ± 1,3
H_2SO_4	6,86	120,9 ± 2,5
NaOH	6,96	120,9 ± 2,1
H_2O	3,07	55,5 ± 1,0
ser sanguin	3,10	55,4 ± 2,0
urină	3,00	54,3 ± 1,2

Pentru analiza acestor soluţii marcate s-a folosit CaH_2. Cu fiecare substanţă s-au făcut cîte trei descompuneri pentru controlul reproductibilităţii. Totodată s-au analizat pentru verificare ape marcate cu concentraţii apropiate de cele ale soluţiilor arătate (6,960; 2,997; 97,35 mol% D_2). Curentul de încălzire a punţii era de 200 mA, pentru analiza acidului greu şi a apei grele, însă, sensibilitatea galvanometrului s-a redus de aproximativ 14 ori. Rezultatele obţinute sînt trecute în tabela 1, fiecare valoare fiind media a 9—14 măsurători.

O încercare de analiză a acestor soluţii marcate prin descompunere cu $LiAlH_4$ a arătat că pentru bază, ser sanguin şi urină, ca şi în cazul apei marcate, înlocuirea CaH_2 este posibilă, manevrarea probei de gaz, însă, cere precauţii în plus.

Concluzii

1. Din datele experimentale rezultă că CaH_2 poate fi folosită cu succes pentru analiza soluţiilor de acid şi bază.

2. Rezultatele arată că hidrogenul degajat la descompunerea serului sanguin şi urinei conţine practic integral deuteriul cu care s-a făcut marcarea şi deci analiza acestor soluţii marcate este posibilă prin metoda descrisă.

3. Curbele de etalonare obţinute cu CaH_2 şi $LiAlH_4$ sînt în bună concordanţă, ceea ce permite folosirea $LiAlH_4$ pentru analize de apă marcată.

4. Din curbele de etalonare reiese că precizia măsurătorilor este satisfăcătoare şi deci metoda poate fi propusă pentru analiza soluţiilor apoase marcate cu deuteriu în probleme de aplicaţii ale izotopilor stabili.

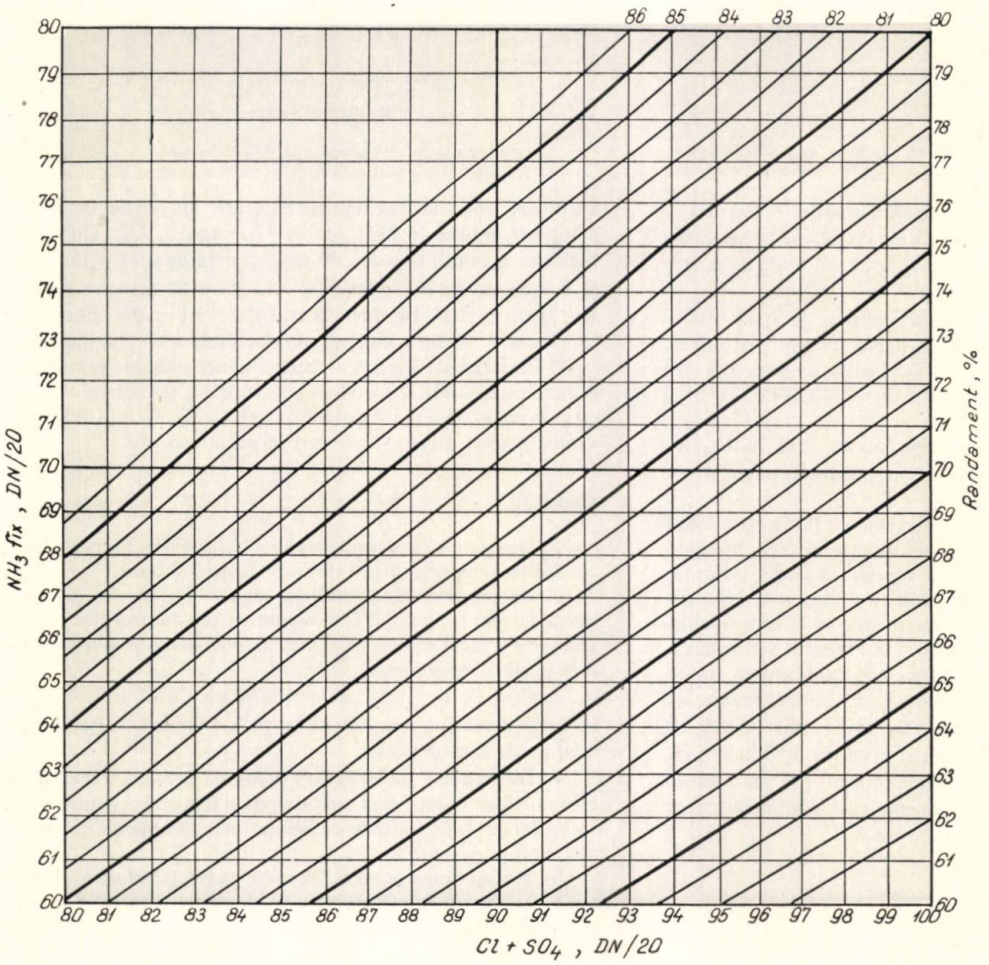
În acelaşi timp această metodă poate fi folosită şi pentru analiza altor substanţe marcate cu deuteriu, după ce hidrogenul acestora a fost transformat integral în apă.

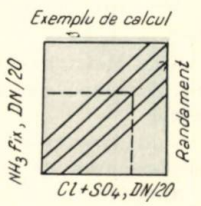
Bibliografie

1. Piringer, O. şi Mărgineanu, P. În: Raport I.F.A., Cluj, 1959.
2. Bucur, R. V., Fodor, T. şi Mercea, I. În: Studii şi cercetări de fizică, **11**, 1960, p. 211.
3. Arnett, E. M., Strem, M., Hepfinger, N., Lipowitz, J. şi Gurie, D. M., În: Science, 131, 1960, p. 1 680.
4. Mohnke, M. În: Kernenergie, **5**, 1962, p. 435
5. Arnett, E. M. şi Duggleby, Mc C. În: Anal. Chem., **35**, 1963, p. 1 420.
6. Hughes, E. D., Ingold, C. K. şi Wilson, C. L. În: J. Chem. Soc., 1934, p. 493.
7. Blaga, L., Blaga, L. şi Chifu, A. În: Raport I.F.A. Cluj, 1959.
8. Văsaru, Gh. şi Bîrsan, E. T. Aplicaţiile izotopilor stabili. II. (sub tipar).
9. Florkin, M. Introduction biochimique à la Chirurgie. Masson & Cie, Paris, 1962.

Seb. Apostolache

Nomogramă pentru calculul randamentului la coloanele şi filtrele de bicarbonat din industria sodei amoniacale





La coloanele de bicarbonatare şi la filtrele de bicarbonat din industria sodei amoniacale se urmăresc îndeaproape randamentul la coloane şi randamentul la filtre, ceea ce reprezintă gradul de utilizare a sodiului.

Randamentul de fabricaţie la coloane şi filtre reprezintă raportul dintre sodiul precipitat sub formă de $NaHCO_3$ şi sodiul total iniţial legat sub formă de NaCl. Deoarece saramura conţine şi ioni SO_4 legaţi de sodiu, după purificare se va lua în consideraţie şi cantitatea de Na_2SO_4 aflată în saramură.

Randamentul se calculează după formula:

$$R,\% = \frac{a}{b+c} \cdot 100$$

în care a este sodiul sub formă de $NaHCO_3$ precipitat, corespunzător conţinutului de NH_4Cl (sau NH_3 fix) din leşia de coloane conform ecuaţiei:

$$NH_4HCO_3 + NaCl \rightarrow NaHCO_3 + NH_4Cl$$

Analitic, din soluţia limpede se determină NH_3 total şi alcalinitatea totală, care reprezintă $NaHCO_3 + (NH_4)_2CO_3$:

$a = NH_4Cl = NH_3$ total — alcalinitate totală;

$b - Cl^-$ total din leşia de la coloană;

$c - SO_4^{2-}$ total din saramura purificată.

Rezultatele analitice se dau în DN/20, care reprezintă:

$$1\ DN/20 = \frac{1\ ech.g/l}{20} = \frac{1\ 000\ mval/l}{20} = 50\ mval$$

Exemplu:

Pe axa absciselor sînt trecute valorile Cl şi SO_4 în DN/20, iar pe axa ordonatelor sînt notate valorile NH_3 fix în DN/20 (care reprezintă cantitatea de NH_4Cl). Ducînd perpendiculare din valorile corespunzătoare, punctul lor de întretăiere reprezintă valoarea randamentului:

NH_4 total = 89,0 DN/20
Alcalinitate totală = 21,4 DN/20
Cl total = 21,4 DN/20
SO_4 total = 0,5 DN/20
Atunci: NH_3 fix = 89,0 − 21,5 = 67,5 DN/20
Cl total + SO_4 total = 89,5 + = 90,0 DN/20
Randament, % = 75.

D. Ceauşescu

O micrometodă rapidă, volumetrică, pentru determinarea bioxidului de sulf în aer

Determinarea bioxidului de sulf în aer se face în mod uzual cu ajutorul metodei colorimetrice cu formaldehidă-fucsină, al metodei nefelometrice ca sulfat de plumb sau de bariu şi al metodei iodometrice.

Metodele colorimetrică şi nefelometrică necesită colorimetru, fotocolorimetru ori fotometru, sau se execută cu o precizie redusă prin metoda seriei de etaloane. Determinarea iodometrică este afectată de prezenţa hidrogenului sulfurat, a oxizilor de azot, a substanţelor reducătoare.

În cele de faţă se propune o metodă rapidă, volumetrică, bazată pe dozarea bioxidului de sulf după oxidarea lui la sulfat.

Metoda propusă are avantajul că nu necesită nici o aparatură, are un grad de precizie ridicat — determinările colorimetrice şi nefelometrice au în general o precizie mai redusă decît cele volumetrice. Metoda are de asemenea avantajul de a fi rapidă.

Principiul metodei

Se titrează sulfatul format cu o sare de bariu, în prezenţă de alizarinsulfonat de sodiu ca indicator de adsorbţie. Titrarea se conduce în mediu apos-alcoolic acidulat cu acid acetic, adăugînd sulfat de bariu ca suport de adsorbţie şi fluorură de sodiu şi trietanolamină ca mascanţi pentru urmele de Fe, Al, Cu etc., care deranjează dînd compuşi coloraţi cu indicatorul.

Determinarea sulfaţilor prin titrare directă cu o sare de bariu, folosind ca indicator alizarinsulfonatul de sodiu, a fost propusă pentru prima dată de către Fritz şi Freeland [1] şi, independent, de Geyer [2] şi perfecţionată de către Le Peintre şi Ricard [3], Zavarov [4] şi de autor [5, 6, 7].

În adaptarea acestei metode la determinarea bioxidului de sulf în aer, problema care trebuia rezolvată a fost cercetarea influenţei prezenţei cloratului de potasiu asupra virajului indicatorului, atît prin caracterele sale specifice, cît şi, în general, ca sare aflată în concentraţie mare, ştiindu-se că electroliţii în concentraţie mare deranjează virajul indicatorilor de adsorbţie.

Din încercările făcute a reieşit că cloratul de potasiu în concentraţia de 2%, la care se efectuează titrarea sulfaţilor, nu produce nici o influenţă care deranjează (tabela 1).

Efectuînd titrarea cu o soluţie de clorură de bariu foarte diluată, 0,01 *n*, pentru mărirea sensibilităţii virajului, acidularea se face cu o cantitate mică de acid acetic, în acord cu observaţiile lui Geyer [2].

Tabela 1

Luat H_2SO_4 0,01 *n*, ml	Titrat cu $BaCl_2$ 0,01 *n*, ml
0,00	0,15; 0,20; 0,25
0,20	0,35
0,50	0,60; 0,70
0,60	0,80; 0,85
1,00	1,10; 1,20; 1,25

Tabela 2

Nr. crt.	Luat	Titrat cu $BaCl_2$ 0,01 *n*, ml
1	*a)* barbotat 20 l aer	0,25
	b) adăugat 1 ml H_2SO_4 0,01 *n*	1,15
2	*a)* barbotat 100 l aer	0,28
	b) adăugat 1 ml H_2SO_4 0,01 *n*	1,20
3	*a)* barbotat 100 l aer	0,30
	b) adăugat 1 ml H_2SO_4 0,01 *n*	1,33

Metoda, odată pusă la punct, a fost aplicată la determinarea bioxidului de sulf în atelierul de forjă al unei revizii de vagoane.

Pentru verificarea şi căutarea prezenţei eventuale a unor impurităţi care ar putea deranja determinarea, s-a folosit metoda adaosului. Prin adaosul unei cantităţi cunoscute de acid sulfuric, volumul de soluţie de clorură de bariu utilizat pentru titrare trebuie să fie egal cu volumul găsit în absenţa acestuia şi cu volumul de soluţie de clorură de bariu echivalent cu acidul sulfuric introdus.

Datele găsite (tabela 2) arată că în prezenţa reactivilor mascanţi utilizaţi şi în condiţiile în care a fost pusă la punct, metoda poate fi aplicată în bune condiţii la determinarea bioxidului de sulf în aer. Din aceste date, avînd în vedere sensibilitatea şi precizia metodei de 0,05—0,1 ml soluţie de clorură de bariu 0,01 *n* (respectiv 0,016—0,032 mg SO_2 în probă), în mod practic trebuie considerat că bioxidul de sulf este absent, respectiv prezent într-o cantitate infimă în atelierul de forjă cercetat.

Mersul determinării

Se recoltează 10—20 l aer într-un vas absorbitor corespunzător, în 5 ml soluţie de clorat de potasiu 4%. Se transvazează prin spălare cu un total de 5 ml apă distilată într-un flacon Erlenmayer de 50 ml. Se adaugă pe rînd 0,25 ml soluţie apoasă de trietanol 10%, 0,1 ml soluţie de clorhidrat de hidroxilamină 5% şi 0,2 ml soluţie de fluorură de sodiu 1%, după care se agită 10—20 s; se adaugă apoi 0,2 ml soluţie de alizarinsulfonat de sodiu 0,1%, 0,15 ml acid acetic glacial, 8 ml alcool etilic 96% şi 6 picături de suspensie de sulfat de bariu. Se titrează cu o soluţie de clorură de bariu 0,01 *n* pînă la virajul culorii din galben în slab roz.

Paralel se stabileşte corecţia de indicator pe o probă aparte conţinînd 5 ml soluţie de clorat de potasiu 4%, 5 ml apă distilată şi toţi reactivii menţionaţi.

Factorul soluţiei de clorură de bariu se stabileşte în continuare în proba folosită ca probă-martor pe 1,00 ml soluţie de acid sulfuric 0,01 *n*, neutralizată cu cantitatea echivalentă de hidroxid de sodiu.

Reactivii:

— soluţie de trietanolamină apoasă 10%;
— soluţie de clorhidrat de hidroxilamină 5%;
— soluţie de fluorură de sodiu 1%;
— soluţie de alizarinsulfonat de sodiu 0,1%;
— acid acetic glacial;
— alcool etilic de 96%;
— suspensie de sulfat de bariu; se tratează o soluţie de acid sulfuric cu o soluţie de clorură de bariu în cantitate ceva mai mică decît cea echivalentă. Precipitatul format se spală prin decantare cu apă distilată pînă la începerea peptizării. După 24 de ore se îndepărtează soluţia slab tulbure de deasupra precipitatului. Fracţiunea albă avînd o cantitate mică de apă reprezintă suspensia de sulfat de bariu. Eficacitatea spălării se controlează prin adsorbţie la alizarinsulfonat de sodiu cu o soluţie de clorură de bariu 0,01 *n*;
— soluţie de clorură de bariu 0,01 *n*; factorul se stabileşte cu ajutorul soluţiei de acid sulfuric 0,01000 *n*;
— soluţie de acid sulfuric 0,01000 *n*;
— soluţie de clorat de potasiu 4%;
— apă distilată.

Bibliografie

1. Fritz, J. S. şi Freeland, M. O. În: Analyt. Chem. **26**, 1954, p. 1953.
2. Geyer, R. În: Ztschr. analyt. Chem. **146**, 1955, p. 174.
3. Le Peintre, M. şi Ricard, J. În: Chimie analyt. **39**, 1957, p. 331.
4. Zavarov, G. V. În: Zavods. Lab. **23**, 1957, p. 541.
5. Ceauşescu, D. În: Ztschr. analyt. Chem. **183**, 1961, p. 39.
6. Ceauşescu, D. În: Rev. Chim. **12**, nr. 4, apr. 1962, p. 238.
7. Ceauşescu, D. În: Farmacia, nr. 9, sept. 1962, p. 543.

Institutul politehnic — Timişoara.

W. H. Unterman, Margareta Budăi-Albu, Ana Idel şi M. Rusan

OBSERVAŢII ASUPRA PENICILINEI G RECUPERATE DIN APELE REZIDUALE

Recuperarea benzilpenicilinei din apele-mame rezultate după precipitarea produsului finit şi din solvenţii folosiţi la spălarea acestuia se face, alături de alte procedee, prin precipitarea penicilinei G sub formă de sare cu *N*, *N'*-dibenziletilendiamina (DBED) [1]. Sarea obţinută (dicilina) se foloseşte ca atare [1] sau poate servi la obţinerea sării de potasiu a penicilinei G.

Penicilinele străine, care se biosintetizează de obicei alături de benzilpenicilină (în fermentaţia pe medii de cultură îmbogăţite), se extrag împreună cu penicilina G, însoţind-o în produsul care rezultă la recuperarea prin intermediul sării cu DBED (fig. 1, *A*). Datele noastre practice arată, contrar

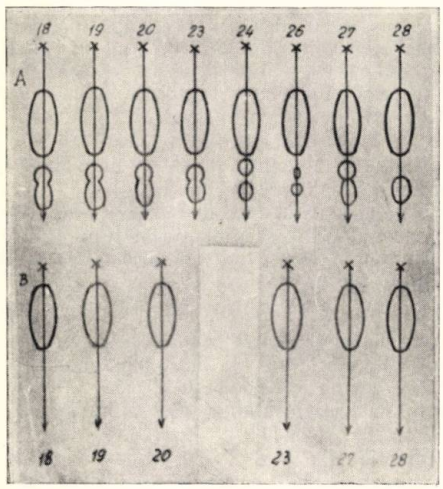


Fig. 1. Cromatogramele probelor de penicilină:
A — penicilină G potasică din recuperări prin intermediul dicilinei;
B — aceleaşi probe după recristalizare.

afirmaţiei autorilor brevetului citat [1], că sarea penicilinei G cu DBED, obţinută la recuperarea din apele-mame, nu poate fi folosită în tablete sau soluţii injectabile fără o purificare suplimentară. Atît dicilina cît şi penicilina G potasică obţinută din ea conţin atît peniciline străine cît şi alte impurităţi. Penicilinele străine prezente sînt mult mai instabile la păstrare în timp decît penicilina G [2], astfel încît determină, după cum s-a constatat, o scădere simţitoare a activităţii biologice a produsului într-un timp relativ scurt.

În lucrarea prezentă s-au studiat cauzele scăderii activităţii penicilinei G provenite din recuperări şi posibilitatea de a aduce acest produs la gradul de puritate şi stabilitate al penicilinei G obţinute în procesul direct de extracţie şi purificare.

Partea experimentală

Prin cromatografia pe hîrtie s-a pus în evidenţă prezenţa penicilinelor străine în dicilină şi în penicilina rezultată din aceasta (fig. 1, *A*). După aspectul cromatogramelor (solvent-eter saturat cu apă, cromatografie descendentă pe hîrtie Whatman nr. 1, revelarea bioautogramelor cu germene test *Staphylococcus aureus* 209) şi ţinînd cont de gradul lor de hidrofilie [3], aceste peniciline sînt probabil F (2-pentenil-penicilină) sau dihidro-F-(amilpenicilină) şi K-(*n*-heptilpenicilină).

Pentru determinarea purităţii probelor s-au folosit indicaţiile Farmacopeei U.R.S.S., ed. IX, p. 81, conform căreia o soluţie proaspătă 0,15—0,18% trebuie să aibă $E^{1\%}_{1cm}$ la 280 mμ maximum 1,0, iar diferenţa $E^{1\%}_{263} - E^{1\%}_{280}$ trebuie să fie de minimum 4,0. Din analizele efectuate (tabela 1) rezultă că la majoritatea probelor valorile nu se încadrează în limitele admise. Chiar la probele corespunzătoare (23D, 28D şi SD4) absorbţia însemnată la 322 mμ indică prezenţa produşilor de descompunere [4] (pe lîngă penicilinele străine semnalate prin cromatografie).

Verificarea făcută pe produse corespunzătoare (şarjele menţionate, recristalizate, sau produsul finit rezultat în procesul primar de extracţie-purificare) arată că valorile se incadrează la limitele indicate, lipsind atît produşii de degradare — absorbţie neglijabilă la 322 mμ (tabela 1) cît şi penicilinele străine (fig. 1, *B*).

Rotaţia specifică nu este un indiciu al purităţii penicilinei G provenite din recuperări, deoarece şi penicilinele străine existente sînt optic active (şarjele 18D, 19D, 20D aveau rotaţia specifică admisă — > 270° —, deşi celelalte analize indicau calitatea lor necorespunzătoare).

Proba de termostabilitate (la 170°C timp de 1 $^1/_2$ ore sau la 100°C timp de 96 de ore) nu indică pierderi care să depăşească limita admisă de 10%. Prin recristalizarea penicilinei G provenite din recuperări — prin intermediul sării cu *N*-etilpiperidină sau cu eter-butanol, acetonă, sau din apă-butanol şi precipitare cu acetat de potasiu — se obţin produse corespunzătoare în privinţa activităţii biologice, purităţii spectrofotometrice (tabela 1), stabile în timp şi lipsite de peniciline străine (fig. 1, *B*).

Discuţii

Prezenţa penicilinelor străine alături de penicilina G în produsul rezultat prin recuperare se explică prin faptul că sărurile *N*, *N'*-dibenziletilendiaminei cu penicilina angajează gruparea carboxilică comună tuturor penicilinelor, şi nu radicalul diferit de la un tip de penicilină la altul.

Analizarea spectrofotometrică a probelor SD4 şi SD9 imediat după preparare — pentru a exclude posibilitatea formării produşilor de degradare în timp a penicilinelor

Tabela 1

REZULTATELE ANALIZEI PURITĂŢII SPECTROFOTOMETRICE A PENICILINEI G

Numărul şarjei	Numărul de zile de la fabricare	Concentraţia soluţiei apoase, %	Σ_{263}, mμ	Σ_{280}, mμ	Σ_{322}, mμ	$E^{1\%}_{1\ cm\ 280\ m\mu}$	$E^{1\%}_{263} - E^{1\%}_{280}$
			Penicilina G recuperată din apele-mame				
18D	63	0,17	0,880	0,387		2,27	2,9
19D	66	0,15	0,475	0,065	0,11	1,83	3,0
20D	60	0,165	0,670	0,033		0,20	4,0
20D	125	0,15	0,590	0,020	0,030	0,13	3,80
23D	65	0,15	0,698	0,089	0,115	0,59	4,06
27D	30	0,15	0,641	0,052	0,054	0,35	3,92
28D	19	0,15	0,685	0,073	0,081	0,48	4,08
SD4	3h	0,15	0,620	0,025	0,034	0,11	4,03
SD9	3h	0,15	0,655	0,057	0,122	0,38	3,98
			Probele după recristalizare				
18D		0,15	0,652	0,031	0,013	0,21	4,13
20D		0,15	0,652	0,030	0,002	0,20	4,14
23D		0,15	0,800	0,122	0,005	0,81	4,52
			Probele obţinute în procesul direct de extracţie				
109		0,15	0,658	0,030	0,006	0,20	4,18
118		0,15	0,655	0,021	0,001	0,14	4,22
119		0,15	0,653	0,021	0,001	0,14	4,21

Notă. Măsurătorile au fost efectuate cu spectrofotometrul C4, în cuve de 1 cm. Probele recristalizate au fost analizate după două luni de la recristalizare.

străine — arată că penicilina recuperată din apele-mame conţine adesea şi impurităţi (probabil produşi de degradare acidă a penicilinelor din cursul extracţiei, care pot precipita cu DBED, acizi organici aromatici etc.). Impurităţile evaluate prin absorbţia la 322 m μ sînt în proporţii variabile de la o şarjă la alta şi nu depind direct de durata păstrării probelor (tabela 1).

Metoda iodometrică de analiză a penicilinei nu poate servi pentru urmărirea stabilităţii în timp a acestor probe, din cauza impurităţilor care interferă, iar metoda microbiologică este afectată de unele erori datorită sensibilităţii diferite a penicilinelor faţă de germenul test folosit (de exemplu, penicilina K are 2 200 U/mg faţă de 1 670 U/mg la penicilina G, încît mici cantităţi din prima penicilină existente în produs ridică activitatea sa miligramică iniţială). Prima dintre penicilinele străine care se inactivează este penicilina aflată pe cromatogramă în imediata apropiere a penicilinei G (F sau dihidro-F).

Concluzii

1. Penicilina G recuperată din apele-mame rămase după precipitarea produsului finit conţine şi peniciline străine, nestabile în timp. Sarea penicilinei G cu *N*, *N'*-dibenziletilendiamina, obţinută din aceste ape-mame, nu poate fi folosită în mod direct, fără o purificare suplimentară.

2. Testul de puritate spectrofotometrică la 263 mμ şi 280 mμ, valabil pentru penicilina G pură, nu este satisfăcător pentru penicilina recuperată din apele-mame prin intermediul dicilinei. Este recomandabil a se măsura şi absorbţia la 322 mμ, pentru a sesiza prezenţa produşilor de descompunere, fiind necesară şi cromatografia pe hîrtie pentru a depista prezenţa eventuală a penicilinelor străine.

3. Recristalizarea penicilinei G recuperate prin intermediul sării cu DBED din apele-mame permite obţinerea unui produs corespunzător, lipsit de peniciline străine şi stabil în timp.

Fabrica de antibiotice — Iaşi. Serviciul cercetări.

Bibliografie

1. Sternberg, M. şi Benis, B. În: Brevet francez 1290132, **13**, apr. 1962, (C.A., **58**, nr. 1, ian. 1963, p. 416*g*).
2. Brunner, R. şi Machek, G. Die Antibiotika. Ed. Hans Carl, Nürnberg, 1962, nr. 1, I. Teil, p. 256, 301, 343.
3. Korzybski, T. şi Kurylowicz, W. Antibiotica. Ed. Gustav Fischer, Jena, 1961, p. 771—773.
4. Pénau, H. ş. a. În: Ann. pharm. franç., **8**, nr. 6, iun. 1950, p. 450—455.

SCURTE COMUNICARI

B. Calmanovici şi D. Costian:
Determinarea gradului de nitrare al copolimerilor stiren-divinilbenzen cu ajutorul spectrofotometriei de absorbţie în ultraviolet

Sinteza schimbătorilor de anioni pune problema nitrării copolimerilor stiren-divinilbenzen pentru obţinerea mono- şi dinitroderivaţilor.

Controlul acestei operaţii poate avea loc fie direct, prin determinarea azotului (metoda Dumas sau analiză elementară), fie indirect, prin determinări de randamente de reacţie.

Prezenta metodă spectrofotometrică permite determinarea gradului de nitrare în mod exact şi rapid.

Determinările au fost efectuate asupra probelor sub formă de pelicule obţinute prin presarea nitroderivaţilor în amestec cu polistiren timp de 3—4 min, la presiunea de 40 atm şi temperatura de 170°C. Peliculele obţinute se pretează la determinări spectrofotometrice.

Determinările spectrofotometrice au fost efectuate cu un aparat universal Zeiss cu optică de cuarţ, prismă de NaCl, adaptat pentru domeniul 220—400 mμ.

Spectrele UV ale probelor de mono- şi dinitroderivat presate în raportul 1:1, 1:4, 1:8 şi 1:12 faţă de polistiren (martor polistiren) sînt prezentate în figura 1 (*I*, *II*, *III*). În figura 1 (*III*) apar spectrele UV ale dinitroderivatului folosind drept martor mononitroderivatul, probele fiind de asemenea presate în proporţiile amintite faţă de polistiren.

Considerînd figura 1 (*I*, *II*, *III*) rezultă că:

1. Mononitroderivatul prezintă spectre caracterizate prin $\lambda_{max.}$ la 300 mμ. Absorbţia creşte cu cantitatea de mononitrostiren. Excepţie face proba cu raportul 1:12, unde maximul caracteristic nu se mai formează.

2. Dinitroderivatul prezintă diferenţe mari între spectrele UV ale probelor 1:1, 1:4,1:8 din punctul de vedere al absorbţiei, diferenţă care dispare între proba 1:8 şi 1:12. În general $\lambda_{max.}$ caracteristice se păstrează.

3. Din figura 1 (*III*) rezultă că raportul cel mai indicat nitroderivat: polistiren este cel de 1:4.

Pentru determinarea gradelor de nitrare intermediare este necesar ca după presarea în condiţiile amintite, împreună cu polistiren, probelor să li se determine absorbţia la 290—300 mμ folosind ca martor mononitroderivat presat în condiţii similare.

Figura 2 prezintă spectrele de absorbţie UV ale unor probe cu grad de nitrare intermediar. Pe baza absorbţiei din regiunea 290—300 mμ, regiune în care se situează $\lambda_{max.}$, se poate stabili ordinea descrescătoare a conţinutului în azot al celor patru probe, după cum urmează: proba 9 > proba 10 > proba 13 > proba 12.

Într-adevăr, cantitatea de azot determinată prin metoda Dumas respectă ordinea de mai sus:

Proba	N_2, % (Dumas)
9	12
10	11,5
13	10,9
12	10,6

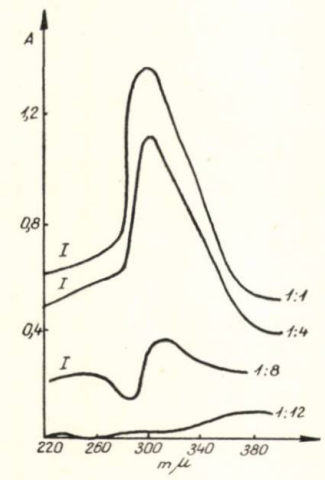


Fig. 1 (*I*). Mononitroderivat (martor polistiren).

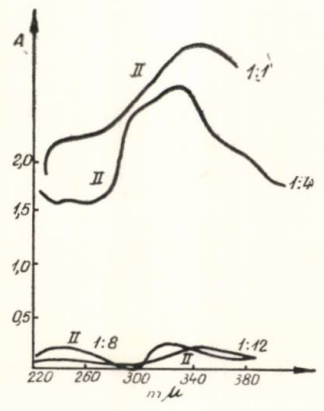


Fig. 1 (*II*). Dinitroderivat (martor polistiren).

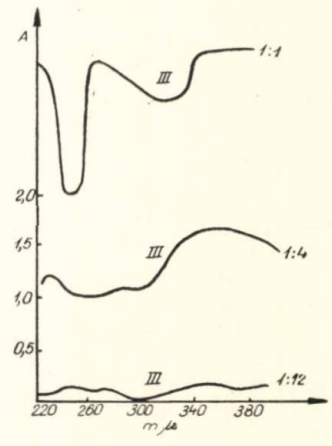


Fig. 1 (*III*). Dinitroderivat (martor mononitroderivat).

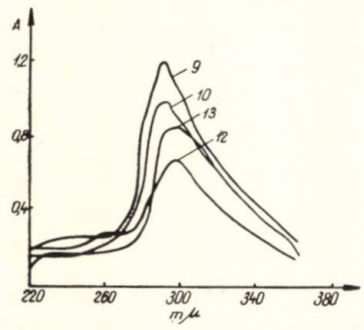


Fig. 2. Spectre de absorbţie ale unor probe cu grad de nitrare intermediar.

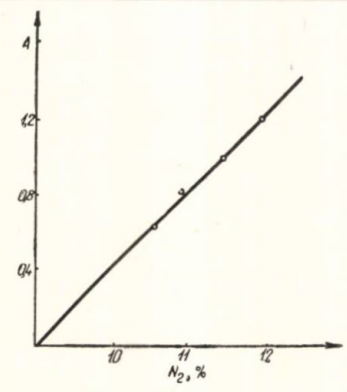


Fig. 3. Curba de etalonare, λ = 295 mμ.

Pe baza acestor date s-a putut trasa curba de etalonare din figura 3 valabilă pentru λ = 295 mμ, proba aflîndu-se sub formă de peliculă presată în raportul 1:4 cu polistiren.

Metoda expusă prezintă posibilitatea determinării gradului de nitrare al copolimerilor stiren-divinilbenzen, bazîndu-se pe absorbţia specifică în regiunea 295 mμ a spectrului UV al produşilor respectivi.

Menţionăm că nici o metodă asemănătoare nu a fost citată în literatura de specialitate pînă în prezent.

H. Beral, I. Calafeteanu, E. Dumitrescu şi P. Grinţescu: **Determinarea cantitativă a 7-cloro-2-metilamino-5-fenil-3H-1,4-benzodiazepin-4-oxid din drajeuri de librium**

Librium este un derivat al benzodiazepinei, aparţinînd unui grup nou de substanţe cu acţiune psihotropă. Este o substanţă galbenă, cu greutate moleculară 299,75 şi punct de topire 236—236,5°C.[1,2]

În literatura de specialitate negăsindu-se indicaţii cu privire la dozarea substanţei, autorii au întreprins cercetări pentru determinarea cantitativă a produsului. Pentru experimentări s-au folosit drajeuri de 5 şi 10 mg; în prealabil s-a izolat şi identificat substanţa. Dintre solvenţii folosiţi, cel mai indicat s-a dovedit a fi cloroformul. După evaporarea extractelor cloroformice s-a obţinut o substanţă de culoare galbenă, insolubilă în apă, cu punctul de topire 236°C.

Pentru determinarea cantitativă, orientîndu-ne după formula de structură a produsului, s-au încercat determinări pe substanţa extrasă cu cloroform, ca şi pe pulberea de drajeuri.

1. Dozarea clorului — după mineralizare s-a identificat şi dozat ionul clor, argentimetric, prin metoda Volhard; metoda este laborioasă şi nespecifică.

2. Dozarea azotului — nu a dat rezultate, datorită excipienţilor.

3. Dozarea bromatometrică — după prealabilă hidroliză în mediu de acid sulfuric; s-au obţinut unele rezultate, însă erorile de reproducere au fost mai mari de 10%.

Faţă de rezultatele obţinute şi inconvenientele metodelor arătate, s-a continuat studiul pentru dozarea substanţei în mediu neapos, substanţa avînd caracter bazic datorită funcţiei aminice existente în moleculă.

Folosind cloroformul ca solvent şi acidul percloric în dioxan ca soluţie de titrare, s-au experimentat o serie de indicatori. Rezultatele cele mai bune au fost obţinute cu roşu de metil, al cărui viraj este net.

Bazaţi pe aceste cercetări s-a stabilit o metodă de dozare a 7-cloro-2-metilamino-5-fenil-3H-1,4-benzodiazepin-4-oxid, din drajeuri de librium.

Modul de lucru

Se cîntăresc 30 drajeuri şi se face greutatea medie. Drajeurile cîntărite, se mojarează şi se cîntăreşte la balanţa analitică aproximativ cantitatea corespunzătoare la 0,06 g principiu activ. Se adaugă 25 ml cloroform şi se agită. Se adaugă 1—2 picături roşu de metil în cloroform şi se titrează la microbiuretă cu acid percloric în dioxan pînă la roşu-violet.

1 ml acid percloric 0,1 *n* este echivalent cu 0,029975 g $C_{16}H_{14}N_3Cl$.

★

Metoda a fost stabilită pe substanţă extrasă din drajeuri cu cloroform şi aplicată pe drajeuri ca atare. De asemenea, a fost verificată potenţiometric, şi saltul de potenţial coincide perfect cu virajul indicatorului. Rezultatele sînt cuprinse în tabela 1.

Tabela 1

Nr. crt.	Cantitatea luată în lucru: pulbere de drajeuri, g	Cantitatea luată în lucru: principiu activ, g	Cantitatea găsită: principiu activ, g	Cantitatea găsită: principiu activ raportat la greutatea medie a unui drajeu, g	Eroarea faţă de media determinărilor, g
1	0,9932	0,0613	0,0657	0,0107	+0,0003
2	0,8895	0,0549	0,0586	0,0107	+0,0003
3	0,6210	0,0368	0,0386	0,0105	+0,0001
4	0,5441	0,0323	0,0340	0,0105	+0,0001
5	0,5945	0,0353	0,0380	0,0108	+0,0004
6	0,5606	0,0333	0,0352	0,0106	+0,0002
7	0,5638	0,0334	0,0358	0,0107	+0,0003
8	0,5710	0,0339	0,0343	0,0101	—0,0003
9	0,5901	0,0350	0,0349	0,0099	—0,0005
10	0,7919	0,0470	0,0468	0,0099	—0,0005

Ţinînd seama că substanţa activă de 10 mg pe drajeu se află în prezenţă de 150 mg excipient şi că titrarea se face direct pe pulberea de drajeuri fără o prealabilă extracţie, considerăm că metoda este foarte bună, reproductibilă şi rapidă.

Institutul pentru controlul de stat al medicamentelor şi cercetări farmaceutice.

1. Prospect firma F. Hoffman — La Roche.
2. Sternbach, L. H. şi Reeder, E. În: The Journal of Organic Chemistry, **26**, nr. 4, apr. 1961.
3. Bäumler, J. şi Rippstein, S. Identificarea libriumului şi metaboliţilor săi. În: Helvetica Chimica Acta, **44**, 1961, p. 2208.

Cronică

Premiul Nobel pentru fizică

Pe anul 1964, premiul Nobel pentru fizică a fost decernat pe jumătate lui Ch. H. Townes şi pe jumătate lui N. G. Basov şi A. M. Prohorov pentru lucrările lor fundamentale pentru dezvoltarea tehnicii laser.

Ch. H. Townes, profesor la Massachussetts Institute of Technology, este cunoscut pentru numeroasele lui cercetări asupra spectroscopiei de microundă, momentelor nucleare şi structurilor hiperfine.

N. G. Basov, director ştiinţific al Institutului Lebedeev de fizică al Academiei de ştiinţe din U.R.S.S., din Moscova, Laureat al Premiului Lenin, s-a ocupat îndeosebi cu cercetări asupra semiconductoarelor, emisiei în infraroşu şi radiaţiilor infraroşii.

A. M. Prohorov, membru corespondent al Academiei de Ştiinţe din U.R.S.S. şi directorul laboratorului Institutului Lebedeev de fizică al Academiei de Ştiinţe din U.R.S.S., Laureat al Premiului Lenin, este cunoscut pentru lucrările sale despre amplificarea şi transformarea undelor radio.

Premiul Nobel pentru chimie

Premiul Nobel pentru chimie pe anul 1964 a fost decernat lui Dorothy Crowfoot-Hodgkin, profesor la Universitatea-Oxford, pentru lucrările ei referitoare la lămurirea structurii unor combinaţii biochimice complicate, mai ales a vitaminei B_{12} cu ajutorul tehnicilor cu raze X.

Dorothy Crowfoot-Hodgkin este a treia femeie care a primit Premiul Nobel în chimie. Prima a fost Maria Sklodovska-Curie, în 1911 (care a împărţit de asemenea Premiul Nobel pentru fizică cu soţul ei, Pierre Curie, în 1903), şi apoi fiica acesteia, Irène Joliot-Curie (care a împărţit Premiul Nobel în 1935 cu soţul ei Frederic).

Tîrgul jubiliar de la Leipzig din primăvara anului 1965

Între 28 februarie şi 9 martie 1965 a avut loc la Leipzig tîrgul de primăvară sub lozinca: « 800 de ani de la înfiinţarea primului tîrg de mostre în Leipzig, în slujba destinderii comerţului şi pentru progresul tehnic».

Vicepreşedintele Consiliului de Stat al Republicii Democrate Germane, Walter Ulbricht, a preluat conducerea festivităţilor jubiliare din oraşul-gazdă.

Aproximativ 9 000 de exponanţi din 70 de ţări au expus peste un milion de mostre pe o suprafaţă de 325 000 m². Peste 40% din reprezentanţi au fost străini şi au ocupat o treime din incinta tîrgului.

Ofertele au fost împărţite în 60 de grupe de mostre, iar în mod deosebit s-au relevat: chimia, utilajul chimic, maşinile-unelte şi electrotehnica în frunte cu electronica.

Întreprinderile de comerţ exterior din ţările socialiste au ocupat peste 40 000 m² din suprafaţa tîrgului de mostre. Republica Populară Romînă a expus mai ales utilaje petroliere şi produse ale industriei constructoare de maşini. U.R.S.S., care a fost cel mai mare exponant din lagărul

socialist, a prezentat realizările economiei naţionale din sectoarele: construcţia de maşini, maşini agricole, electrotehnică, tehnică medicală etc. R. P. Polonă a prezentat la tîrgul de mostre produsele a 22 întreprinderi de comerţ exterior, majoritatea fiind bunuri de consum. R. S. Cehoslovacă a expus în special producţia bunurilor de consum din 18 sectoare. R. P. Ungară a expus pentru prima dată maşini-unelte şi produse electrotehnice şi electronice.

Ţările din vestul Europei au participat cu utilaje chimice, produse chimice, produse metalurgice, produse electrotehnice, maşini-unelte, maşini prelucrătoare de materiale plastice etc. O serie de pavilioane au fost ocupate de S.U.A., Canada, Brazilia, Argentina, Maroc, Tunis, Madagascar, Irak, Liban, Japonia, Indonezia, India etc. cu un număr mare de mostre.

Paralel cu desfăşurarea tîrgului au avut loc simpozioane, congrese, sesiuni pe specialităţi şi prelegeri cu caracter informativ.

Simpozionul introductiv cu caracter internaţional a fost intitulat « Polimerii înalţi ».

Al 8-lea Congres european de spectroscopie moleculară

Al 8-lea Congres european de spectroscopie moleculară, organizat sub auspiciile Uniunii Internaţionale de Chimie Pură şi Aplicată (IUPAC) şi ale Academiei Regale de Ştiinţe din Danemarca se va ţine între 14 şi 20 august 1965 la Copenhaga. Comunicările se vor referi la domeniul spectroscopiei moleculare şi în special la temele:

Spectre: Raman şi în infraroşu, ultraviolet, de microunde, de rezonanţă magnetică nucleară, de rezonanţa spinului electronului.

Teoria spectrului.

Noi aplicaţii analitice.

Al XI-lea Congres internaţional de inginerie chimică

Între 12 şi 19 septembrie 1965 va avea loc la Marielazne (R. S. Cehoslovacă) al XI-lea Congres internaţional de inginerie chimică, organizat de Asociaţia de Ştiinţă şi Tehnică din R. S. Cehoslovacă şi de către secţia de chimie a Academiei de Ştiinţe din R. S. Cehoslovacă.

Lucrările congresului se vor desfăşura în cadrul a trei secţii:

— inginerie chimică;
— echipament industrial;
— automatizare.

Cu ocazia congresului participanţii vor putea vizita exponatele din cadrul celui de-al VII-lea Tîrg internaţional de la Brno.

Celule combustibile şi aplicaţiile lor

La Bruxelles va avea loc între 21 şi 23 iunie 1965 o sesiune internaţională asupra însemnătăţii ştiinţifice, tehnice şi economice a dezvoltării cercetării în domeniul celulelor combustibile şi aplicaţiilor lor.

Conferinţa internaţională de arte chimice şi al VII-lea Salon internaţional de chimie

Conferinţa internaţională de arte chimice se va ţine la Paris, între 21 aprilie şi 2 mai 1965, fiind organizată de Société de Chimie Industrielle (Societatea de chimie industrială).

Programul bogat al acestei manifestări prevede:

I. Zilele tehnice din Paris; zilele europene de inginerie chimică; zilele europene de coroziune; ziua cauciucului; zilele materialelor plastice; ziua şcolilor şi facultăţilor; tehnici nucleare; pigmenţi, lacuri, vopsele, analize şi încercări; chimie analitică organică; sinteză organică; industrie farmaceutică; materiale grase, măsuri, control, reglare; oţeluri fine şi speciale; chimie şi agricultură; prevenirea impurificării atmosferice; ziua americană etc.

II. Diferite manifestări, mai ales: ziua parfumeriei şi cosmetologiei; ziua aerosolilor; prezentarea de filme documentare de către Societatea prietenilor Casei chimiei etc.

III. Al VII-lea Salon internaţional de chimie, în care, după prevederi, circa 1 500 de firme din 25 de ţări vor prezenta cele mai recente aparate, produse şi procedee chimice, fizico-chimice şi nucleare. Salonul va cuprinde mai multe secţii: produse, materiale plastice şi cauciuc, laborator, inginerie chimică (procedee şi aparate, control industrial etc.), protecţia contra coroziunii, tehnici nucleare, cercetare şi documentare.

Simpozion internaţional de tehnici microchimice

Între 22 şi 27 august 1965 se va ţine la University Park (Pensilvania) un simpozion despre tehnici microchimice, organizat de « American Microchemical Society » şi de « Pennsylvania State University », sub auspiciile Uniunii Internaţionale de Chimie Pură şi Aplicată (IUPAC). Se prevede tratarea următoarelor probleme:

— Micrometode pentru determinarea structurii.
— Microtehnica în studiul peptidelor.
— Analize clinice şi legale.
— Noi micro- şi ultramicrometode în analiza organică a elementelor.
— Microtehnici aplicate materialelor de mare energie.
— Noi metode de microseparări.
— Microanaliza anorganică şi analiza urmelor.
— Micrometode în studiul impurificării aerului şi a apei.
— Determinarea proprietăţilor fizice cu ajutorul probelor cu dimensiuni foarte mici.
— Manipularea aparaturii.

Coroziunea produsă de gaze la temperaturi ridicate şi de combustibili

Aceasta este tema pe care a ales-o Federaţia Europeană de Coroziune drept a 26-a manifestare a activităţii sale. Sesiunea s-a ţinut între 31 martie şi 2 aprilie 1965 la Frankfurt pe Main.

Această sesiune a avut drept scop un schimb de vederi asupra fenomenelor de coroziune datorate gazelor la temperaturi ridicate şi combustibililor, rezultînd din folosirea cărbunilor, gazelor şi uleiurilor minerale în cuptoare.

Programul prevede tratarea a patru aspecte principale ale temei stabilite:

— Problema de bază şi mecanismele de reacţie ale coroziunii la temperatură ridicată.
— Cauzele şi fenomenele coroziunii produse la arderea gazelor, cărbunilor şi uleiurilor minerale.
— Combaterea coroziunii prin alegerea cea mai bună a materialelor şi prin protecţia anticorosivă a suprafeţelor.
— Combaterea coroziunii prin tratarea combustibililor şi prin precauţii speciale luate în cursul arderii.

Discuţiile se vor limita la coroziunea produsă la temperaturi ridicate.

Colocviu internaţional asupra derivaţilor semimetalici

Între 27 septembrie şi 2 octombrie 1965 va avea loc la Paris un colocviu internaţional asupra derivaţilor semimetalici, organizat de Centrul Naţional de Cercetări Ştiinţifice din Franţa. Programul acestui colocviu cuprinde probleme referitoare la derivaţii metalelor de tranziţie (titan-nichel, zirconiu-paladiu, hafniu-platină), lantanide, actinide-curide (cu număr atomic egal sau mai mare de 89). De asemenea, vor fi analizate probleme legate de studiul soluţiilor solide.

Conferinţe internaţionale asupra bazelor teoretice şi tehnologiei cauciucului

Organizaţiile ştiinţifice internaţionale în domeniul cauciucului au anunţat viitoarele manifestări internaţionale, după cum urmează:

— Conferinţa internaţională asupra cauciucului. Conferinţa va avea loc între 9 şi 11 iunie 1965 la München sub auspiciile Asociaţiei cauciucului din Republica Federală Germană.
— Conferinţa internaţională asupra tehnologiei cauciucului. Conferinţa va avea loc la Londra în cursul anului 1967 sub auspiciile Asociaţiei ştiinţifice a cauciucului din Anglia.

Al XII-lea Colocviu internaţional de spectroscopie

Între 12 şi 17 iulie 1965 va avea loc la Exeter (Anglia) al XII-lea Colocviu internaţional de spectroscopie, organizat de Comitetul britanic de coordonare a problemelor de spectroscopie, Institutul britanic de fizică şi Societatea britanică de fizică.

Colocviul îşi va axa lucrările pe aplicaţiile analitice ale spectroscopiei (spectroscopie de emisie, de absorbţie, de masă, de raze X). De asemenea, vor fi prezentate probleme privind aplicaţiile spectroscopiei în chimie, biologie şi industria medicamentelor.

Noutăţi tehnico ştiinţifice

La sfîrşitul anului trecut Centrul European de Cercetări Nucleare cu sediul la Geneva a făcut cunoscut faptul că s-a descoperit o nouă particulă nucleară care a fost denumită epsilon. Descoperirea acestei noi particule are o importanţă deosebită în înţelegerea structurii nucleului.

O nouă clasă de compuşi cu proprietăţi fungicide, bactericide şi algicide a fost descoperită în cursul anului trecut în R. F. Germană. Este vorba de derivaţi ai arilvinilsulfonaţilor, care prezintă interes datorită preţului redus al materiilor prime (etan, bioxid de sulf şi clor) şi faptului că sînt activi în concentraţii mici.

Anul trecut s-au pus la punct mai multe procedee pentru separarea hidrocarburilor aromatice în stare de mare puritate pornind de la amestecuri de hidrocarburi ca cele obţinute din reformarea catalitică, sau de la fracţiunile aromate rezultate ca subproduse la instalaţiile de etilenă. Unul dintre procedee, care foloseşte o presiune de distilare de 6,4 at în coloana de separare a benzenului, respectiv 4,3 at în coloana de separare a toluenului, produce un benzen cu punct de congelare 5,46°C, ceea ce corespunde la o puritate de 99,98%. În acest procedeu, căldura necesară este aproximativ aceeaşi cu cea consumată în distilarea atmosferică. Prin folosirea unor solvenţi selectivi în timpul distilării, adică prin trecerea la distilare extractivă, se obţine un benzen cu un punct de congelare de 5,52°C, un toluen de 99,99% şi un *o*-xilen de 99,91%. Consumul de abur este de circa 1,5 kg/t aromatice pure faţă de minimum 3 kg în cazul procedeelor uzuale. Avantajele noului procedeu au determinat construirea a două noi instalaţii industriale folosind distilarea sub presiune.

Pentru protecţia anticorosivă a structurilor metalice de oţel folosite la instalaţiile de acid acetic a fost experimentat cu succes un nou grund care conţine acid fosforic, miniu de plumb şi o răşină sintetică ca liant.
Rolul acidului fosforic este de a forma la suprafaţa profilelor metalice un fosfat de fier aderent la acestea şi aderent la miniul de plumb existent în grund.
Filmul obţinut pe suprafaţa oţelului prin aplicarea acestui grund este insolubil într-un mare număr de solvenţi şi este compatibil cu un număr mare de lacuri.
El se usucă într-o oră de la aplicare chiar pe timp de iarnă.

O nouă clasă de cauciucuri sintetice cu un conţinut de sulf de circa 50% a fost prezentată la Conferinţa internaţională de cauciuc sintetic ce a avut loc la Londra la 15 octombrie 1964, de către Centrul de cercetări al firmei Dunlop de la Toronto — Canada.
Noii polimeri denumiţi tiameri sînt rezistenţi la solvenţi şi la umiditate şi pornesc de la materii prime ieftine: sulf, etilenă şi propilenă. Rolul sulfului în tiameri este cu totul diferit de cel pe care îl deţine în procesele de vulcanizare a cauciucurilor uzuale de a realiza punţi între macromolecule.
În tiameri atomii de sulf sînt aşezaţi între fiecare unitate de etilenă sau propilenă în interiorul moleculei.
Pentru sinteza tiamerilor sulful se combină cu olefinele, cu formare de episulfuri. Acestea sînt polimerizate ulterior. Proprietăţile tiamerilor permit să se întrevadă în perspectivă o largă utilizare a acestor noi polimeri.

Pentru căptuşirea vaselor de reacţie sau de depozitare înainte de montajul acestora, pe suprafaţa lor se aplică o nouă răşină epoxi modificată, care după cracare rezistă în limite de *p*H 5—14 la temperaturi pînă la 65°C şi la temperaturi pînă la 90°C în limite mai restrînse de *p*H. După aplicarea straturilor, vasele sînt încălzite la temperatura de 260°C. După cracare, proba de continuitate a peliculei se face cu ajutorul curentului electric de 500 V.

O uzină modernă pentru fabricarea permanganatului de potasiu a fost pusă în funcţiune anul trecut în Anglia. Ca materie primă se foloseşte piroluzita, care este măcinată la pulbere fină într-o moară cu funcţionare continuă. Minereul astfel preparat este suspendat într-o soluţie concentrată de hidroxid de potasiu şi încălzită cu ajutorul a patru cuptoare cu funcţionare continuă. În aceste cuptoare au loc evaporarea apei şi formarea de manganit de potasiu. Masa solidă rezultată este trecută într-o a doua serie de cuptoare în care are loc oxidarea la manganat de potasiu, cu un randament bun. De aici, manganatul de potasiu este trecut în mod continuu în două vase de dizolvare, într-o soluţie diluată de hidroxid de potasiu. Pentru eliminarea impurităţilor soluţia de manganat-hidroxid de potasiu este trecută printr-un evaporator continuu, în care aceasta se concentrează, coagulîndu-se impurităţile. Separarea acestora are loc prin filtrarea şi spălarea acestora pe filtre rotative continue sub vid. Soluţiile de spălare sînt recirculate. Soluţia limpezită de manganat de potasiu este introdusă în mod continuu printr-o serie de celule electrolitice de oxidare montate în cascadă. Celulele sînt prevăzute cu anozi de nichel şi catozi de oţel, precum şi cu dispozitive de evacuare a cristalelor de permanganat formate după trecerea soluţiei printr-un anumit număr de celule. Soluţia de permanganat rezultată după separarea cristalelor este introdusă într-un evaporator continuu care funcţionează sub vid. Cristalele rezultate după concentrare, împreună cu cele rezultate după oxidarea electrolitică şi separate din soluţie înainte de concentrare sînt spălate într-o centrifugă cu funcţionare continuă şi descărcate continuu într-un uscător, de asemenea continuu, din care sînt trecute printr-un dispozitiv continuu de ambalare. Produsul rezultat este de o puritate corespunzătoare, care nu necesită nici o purificare suplimentară. Întregul flux tehnologic dispune de circuite continue şi complet închise care feresc pe operatori de contactul cu oricare noxă.

Un nou aliaj conţinînd 75% wolfram şi 25% reniu a fost realizat în cursul anului trecut. Ductilitatea acestui aliaj la temperatura camerei este echivalentă cu cea a wolframului pur la 350°C. Noul aliaj are rezistenţă mai mare la orice temperaturi decît wolframul pur. Acest aliaj se întrevede a fi utilizat la confecţionarea unor piese ce trebuie să reziste la temperaturi înalte, la confecţionarea unor schimbătoare de căldură, a unor termocupluri, precum şi în industria electronică.

Cercetări recente au dus la constatarea că în timpul combustiei zirconiului în aer, azotul din aer nu reacţionează ca un gaz inert, ci formează cu acesta şi cu oxigenul un amestec de nitrură de zirconiu, oxid şi oxinitrură de zirconiu.

În S.U.A. cercetări efectuate cu privire la copolimerizarea α-olefinelor cu ω-halo-α-olefine, folosind un catalizator de polimerizare de tip Ziegler, uşor modificat, au permis să se obţină produse cu greutate moleculară mare. Astfel, propilena este copolimerizată cu 0-clor-1-hexenă la circa 70°C în mediu de heptan. Drept catalizator s-a folosit un amestec de clorură de dietilaluminiu, triclorură de titan şi piridină. În copolimerizările făcute în absenţa piridinei s-au obţinut copolimeri cu greutate moleculară mai mică decît

prin polimerizarea propilenei singure. În prezența piridinei, însă, copolimerii rezultați au o greutate moleculară similară cu a polipropilenei. Randamentele cele mai bune s-au obținut dacă la un mol de triclorură de titan se folosesc unul pînă la doi moli de piridină. Copolimerii propilenei cu haloolefinele nu prezintă însă o distribuție omogenă a haloolefinelor în macromolecule. Astfel, de exemplu, prin extracția cu heptan a copolimerului obținut, se realizează o fracțiune al cărei conținut în halogen este mai mare decît cel mediu al întregului copolimer.

La Institutul de tehnologie din Cleveland—Ohio, anul trecut s-a pus la punct o metodă de obținere directă a metatoluidinei prin aminarea toluenului cu triclorамină în prezența triclorurii de aluminiu drept catalizator. Realizarea unei substituții de acest gen în poziția meta față de metil, în loc de poziția orto sau para, se realizează practic cu randamente maxime de 45% la temperaturi cuprinse între —35 și 10°C, introducînd tricloramina peste un amestec eterogen de toluen și triclorură de aluminiu, într-un raport de $AlCl_3 : NCl_3$ de 2:1. În afară de metatoluidină se formează orto- și paraclortoluen, precum și produse de condensare cu greutate moleculară mare. Această reacție, denumită de autori — substituție sigma — și pentru care în prezent se studiază mecanismul de reacție, se prevede a fi utilizată în viitor pe scară industrială pentru prepararea unor izomeri greu de obținut prin procedeele clasice.

În ultimii ani s-au efectuat cercetări privind activitatea biologică a compușilor organosilicici. În acest sens, în sinteza unor medicamente s-a înlocuit unul dintre atomii de carbon cu un atom de siliciu, urmărindu-se pe animale activitatea biologică a noilor compuși, constatîndu-se că în general nu apar modificări mai mici în ceea ce privește acțiunea terapeutică și nici în ceea ce privește toxicitatea.
De exemplu, atît meprobamatul cît și sila-meprobamatul manifestă aceeași activitate de relaxant muscular, cu deosebirea că meprobamatul acționează mai îndelungat, în timp ce sila-meprobamatul se dezactivează mai repede.
În alt caz, deosebirile sînt mai mari. Este vorba de 3,3-dimetil-1-butanol carbamatul (similar carbacolului) care este foarte toxic și are o acțiune lentă convulsivantă. Compusul similar cu siliciu (3,3-dimetil-3-sila-1-butanolcarbamat) acționează ca un relaxant muscular și are o toxicitate de 10 ori mai mică decît primul. Motivele pentru care apar diferențe atît de mari între toxicitatea celor două produse nu sînt cunoscute deocamdată, dar se presupune că, în timp ce compusul care nu conține siliciu se descompune în organism în alți compuși mai activi și mai toxici, compusul cu siliciu nu suferă degradări biochimice și acționează ca atare.
Pînă în prezent compușii organici ai siliciului au avut o utilizare limitată în terapeutică numai ca vehicule pentru soluții injectabile și în unguente și creme pentru protecția pielii. Experimentarea înlocuirii unor atomi de carbon din compoziția unor medicamente cu acțiune terapeutică cunoscută cu atomi de siliciu deschide perspectiva unor noi produse, iar pe de altă parte, se apreciază că noii compuși vor constitui un mijloc de studiere a mecanismului de acțiune a medicamentelor în organism.

O nouă reacție pentru obținerea acizilor organici sau a aminoacizilor a fost pusă la punct în cursul anului trecut și denumită cianozonoliză. Olefinele liniare sau ciclice reacționează direct cu ozonul și acidul cianhidric cu formare de acizi. În cazul cicloolefinelor, acizii rezultați conțin cu doi atomi de carbon mai mult decît olefina de la care s-a plecat. Ca produs intermediar se formează cianhidrinele corespunzătoare, care, prin hidroliză, duc la acizi. În cazul în care se introduce în masa de reacție hidroxid sau carbonat de amoniu se obțin aminoacizi. O altă variantă permite obținerea cainhidrinacetaților prin esterificarea cianhidrinelor. Acizii obținuți sînt folosiți ca inhibitori de coroziune, precum și ca agenți de suprafață. Sărurile de litiu și de calciu sînt folosite ca lubrifianți. Esterii rezultați sînt lubrifianți și plastifianți de bună calitate. Aminoacizii rezultați prin această reacție pot fi folosiți ca atare pentru activitatea lor biologică, ca inhibitori de coroziune sau pentru fabricarea poliamidelor.
Olefinele necesare cianozonolinei se pot obține prin procedee industriale, care permit realizarea lor la un preț de cost foarte redus. În cazul olefinelor liniare, acestea se pot obține fie prin cracare, fie prin polimerizarea etilenei. În ceea ce privește cicloolefinele, acestea se pot obține prin ciclopolimerizarea butadienei. În general, randamentul de formare a acizilor prin reacția de cianozonoliză este de 40—50% față de etilenă.
Reacția prezintă un interes deosebit pentru obținerea acizilor și a aminoacizilor pornind de la materii prime ieftine.

După un an de experimentare în fabricația bromurii de metil cu ajutorul radiației γ, firma Dow Chemical din Anglia va opri în anul acesta fabricația bromurii de metil prin procedeul clasic. Noua instalație care o înlocuiește cuprinde un reactor cu o capacitate de 150 l, confecționat din tablă de nichel de 6 mm grosime și o sursă de radiații γ de 1 800 Curie de ^{60}Co. Această sursă introdusă în capsule de aluminiu este montată în interiorul a 236 țevi din oțel inoxidabil așezate în fascicul, diametrul țevilor fiind 12 mm. Acest fascicul protejat cu beton și în exterior cu oțel este introdus axial în reactor.
Cei doi reactanți în fază gazoasă, etilena și acidul bromhidric, sînt introduși în reactor în proporții stoechiometrice la presiune de sub o atmosferă și la temperatura de 0°C. Reacția este exotermă și practic totală. Durata reacției este de circa 2 min. Bromura de etil rezultată este separată în două fracțiuni: una, care după răcire la temperatura de 0°C este reciclată în reactor, iar cealaltă este supusă unei distilări. Pentru eliminarea urmelor de acid bromhidric, bromura de etil este spălată după distilare cu o soluție alcalină diluată și apoi uscată prin trecerea printr-o coloană umplută cu clorură de calciu.
Timpul de înjumătățire al masei de ^{60}Co este de 5,3 ani. Pentru menținerea capacității sursei, anual trebuie înlocuită circa 30% din masa ei.

Cercetările făcute pe animale de laborator cu privire la activitatea biologică a 25-azacolesterolului au dus la concluzia că acest produs este un inhibitor puternic în biosinteza colesterolului. Se pare că acest produs reacționează, datorită structurii, ca receptor în celulă sau pe suprafața enzimei, împiedicînd astfel formarea colesterolului.

Utilizarea produselor macromoleculare în intervenții chirurgicale, ca adezivi pentru țesuturi, constituie obiectul unor cercetări extinse. În acest sens, s-au experimentat adezivi solubili sau dispersați în apă care elimină apa după aplicare. Experiențele au fost făcute pe țesuturi proaspete și în special pe mușchi, obținîndu-se rezultate superioare în comparație cu produsele folosite pînă acum cu ajutorul poliesterilor sau polialcoolilor ce au grupe terminale de izocianați. De asemenea, s-au obținut rezultate interesante cu poliacrilamida copolimerizată cu glioxal.

Acizii bibazici organosilicici, avînd grupe funcționale la atomii de carbon, dau prin esterificare cu alcoolii fluorurați fluoesteri care prezintă interesante proprietăți ca lubrifianți la temperaturi înalte, precum și ca fluide folosite la transmisii hidraulice, prezentînd o mare stabilitate la temperatură și la acțiunea oxigenului. Aceste produse prezintă proprietăți de lubrifiere superioare tuturor lubrifianților cunoscuți pînă în prezent.

În Japonia s-a pus la punct un sistem de catalizatori care permite obținerea cauciucului polibutadienic cu structură aproape 100% 1—2 sau aproape 100% *cis* 1—4. Sistemul de catalizatori menționat se bazează pe produse de sinteză conținînd nichel și cobalt. Prima fază în cataliza stereospecifică constă în reacția dintre pentaclorura de molibden a acidului Lewis și octocarbonilul de cobalt sau tetracarbonilul de nichel în mediu de benzen. Produsele rezultate au compoziția $Co_3Mo_2Cl_{11}.(C_6H_6)_x$ și $NiMoCl_5.(C_6H_6)_y$. Urme de apă acționează drept cocatalizator.

Un nou anabolizant cu acțiune prelungită este 19-nortestosteron-17-β adamantoat. Încercările făcute pe animale au dovedit un efect androgenic minim și o toxicitate foarte redusă. În curînd se va trece la experimentarea clinică.

În Anglia s-a pus la punct un nou procedeu pentru fabricarea fibrelor sintetice printr-o metodă cu totul nouă. În procedeele uzuale, polimerii sînt filați cu ajutorul unei duze. Noul procedeu constă din obținerea fibrelor din foi de polimeri scurt tăiate în fișii extrem de subțiri cu rezistențe foarte bune. Încercări la nivel de pilot au permis obținerea unor astfel de fibre din polietilenă sau polipropilenă.

PROTECȚIA muncii

Deși toxicitatea acidului cianhidric este bine cunoscută, concentrația acestuia în atmosferă, care să provoace moartea, este greu de stabilit întrucît pe măsura inhalării o parte din ionul CN este neutralizat în organism. Prin inhalare s-a constatat că o concentrație în aer de 300 mg/m³ ar fi mortală, iar prin ingestie, în doză mică, doza mortală este de 50 mg. Pe cale cutanată toxicitatea este ceva mai mică, dar nu a putut fi determinată întrucît în majoritatea cazurilor are loc și un proces de intoxicație prin inhalare.

În cazul inhalării sau ingerării unei cantități de acid cianhidric sau de cianură mai mare decît dozele sus-amintite, fenomenele care apar sînt: bătăi de inimă neregulate, pierderea cunoștinței, după care apare moartea într-unul sau două minute.

În cazul intoxicațiilor acute apar amețeli, dureri de cap, iritații ale căilor respiratorii și ale limbii, anxietate. La un moment dat apar fenomene de asfixie, pierderea cunoștinței, convulsii.

În cazul intoxicațiilor cronice provocate de doze foarte mici dar repetate, acestea se manifestă prin dureri de cap, amețeli, stări generale de oboseală.

Măsurile de prim-ajutor în cazul intoxicațiilor cu acid cianhidric sau cianuri trebuie să fie deosebit de rapide. Accidentatul trebuie scos imediat din mediu, trebuind să i se facă respirație artificială cu oxigen. Pentru asigurarea oxigenului necesar la nivelul celulelor, respectiv pentru descompunerea cianmethemoglobinei formate în timpul intoxicației se administrează intravenos 10 ml nitrit de sodiu 3% și apoi 50 ml soluție de hiposulfit de sodiu 25%.

De asemenea, se pot administra săruri organice de cobalt pentru fixarea ionului CN^-, precum și ser glucozat polivitaminat.

Dată fiind marea rapiditate cu care acest toxic poate provoca moartea, măsurile de protecție trebuie axate în principal pe asigurarea unei etanșeități totale a utilajelor tehnologice în care se lucrează cu acid cianhidric sau cianuri, pe o instalație de ventilație generală eficientă și instalație de absorbții locale, prevăzute cu coloane de neutralizare, acolo unde acest lucru este necesar.

O atenție deosebită trebuie acordată apelor reziduale conținînd cianuri. Acestea trebuie scurse prin canalizări izolate pînă la instalațiile de prelucrare, ferindu-se pe tot traseul orice posibilitate de impurificare cu ape acide, pentru a se evita degajarea de acid cianhidric liber.

În atelierele de electroliză în care se folosesc băi cu cianuri, acestea trebuie izolate de băile acide și chiar instalațiile de ventilație trebuie realizate separat.

La cuptoarele pentru tratamentele termice ale oțelurilor în care se lucrează cu cianuri, deasupra acestora trebuie să se monteze hote adecvate cu pereți metalici laterali, mobili, care să permită o cît mai bună izolare a zonei periculoase de spațiul de lucru. Clădirile și instalațiile în care se lucrează sau se depozitează cianuri trebuie echipate cu dispozitive de stins incendiu.

Ca echipament de protecție la manipularea cianurilor trebuie folosiți ochelari de protecție, șorțuri și mănuși de cauciuc. În cazul în care există cel mai mic pericol de degajare de acid cianhidric, trebuie folosită o mască de protecție. În atelierele în care se lucrează cu cianuri este interzis fumatul, băutul și mîncatul. Înainte de mîncare, muncitorii trebuie să-și spele bine mîinile cu apă caldă și săpun. La terminarea lucrului echipamentul de protecție trebuie bine spălat. Personalul care prezintă dermatoze la controalele medicale periodice trebuie înlăturat din locul de muncă respectiv.

documentare

Procese și aparate

Sorbția gazelor pe substanțe solide. I. Construcția unor balanțe termogravimetrice de vid și de presiune

Recent, pentru studiul proceselor de sorbție pe substanțe solide se utilizează măsurătorile termogravimetrice. În scopul executării acestor determinări într-un interval larg de temperaturi și presiuni, ca și în vid, s-au construit două balanțe care urmau să satisfacă condițiile de solicitare, utilizare și manipulare impuse de tehnica modernă în acest domeniu. Se prezintă modul de construcție, funcționarea, modul de determinare a corecțiilor și se fac aprecieri asupra comportării aparatelor în cursul determinărilor pe baza datelor de etalonare. Se arată că pentru eliminarea erorilor la luarea probelor se impune folosirea unor probe mari. Din acest punct de vedere, balanțele descrise corespund perfect, avînd un domeniu de cîntărire pînă la 160 g, cu o precizie de $\pm$ 0,1 mg.

Böhlen, B. și Guyer, A. Helv. Chim. Acta, **47**, nr. 7, oct. 1964, p. 1 815–1 820.

Determinarea căldurii de copolimerizare a rășinilor poliesterice nesaturate

În procesul de copolimerizare a poliesterilor nesaturați prin dispariția fiecărei legături duble apar două legături saturate. Acest proces are loc cu degajare de căldură, care corespunde diferenței dintre energia de formare a două legături C—C și cea de rupere a unei legături C = C. În modul acesta, determinîndu-se exotermicitatea procesului de copolimerizare a poliesterului respectiv se poate stabili cantitatea de legături duble care dispar în timpul acestui proces, ceea ce este într-o bună măsură echivalent cu gradul de transformare a sistemului.

Aparatura folosită pentru aceste determinări se compune dintr-un calorimetru obișnuit, dibutilsebacatul folosindu-se drept mediu pentru preluarea căldurii.

Copolimerizarea a fost efectuată cu o soluție de 70% rășină poliesterică pe bază de polidietilenglicolmaleat în stiren la 60°C.

Măsurătorile calorimetrice efectuate au arătat că componenta principală a căldurii totale de reacție este căldura de copolimerizare, celelalte componente, și anume cea de amestecare a celor două lichide — inițiatorul și soluția de poliester — și căldura de descompunere a inițiatorului în radicali, putînd fi neglijate.

Turapov, A. Plasticeskie Massî, **5**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 45–49.

Posibilitatea înlocuirii filtrelor electrice prin instalații mai simple pentru captarea ceții de acid fosforic în procedeul termic

S-a experimentat la scară-pilot obținerea acidului fosforic prin procedeul termic fără utilizarea filtrelor electrice. Pentru reținerea ceții de acid fosforic s-au folosit un scruber cu umplutură, stropit în contracurent cu acid fosforic concentrat, și un agregat compus dintr-un ventilator și un filtru cu o despărțitură din vată de sticlă. Pierderile de P_2O_5 în gazele reziduale au fost sub 1,6%. Instalația propusă simplifică considerabil construcția aparaturii pentru procedeul termic de obținere a acidului fosforic.

Synowiec, J. Przemysl Chem., **43**, nr. 10, oct. 1964, p. 569–572.

Studii asupra timpului de reţinere în straturi mobile şi fluidizate cu curgere continuă de solide

A fost efectuat un studiu asupra influenţei vitezei gazelor, vitezei solidelor şi grosimii stratului asupra timpului de reţinere a solidelor în straturi mobile şi fluidizate. Coloana de fluidizare folosită a fost din sticlă cu diametrul de 9 in. şi înălţimea de 5 ft.
Din sistemul studiat s-a observat că distribuţia timpului de reţinere a solidelor poate fi divizată în două tipuri, după viteza de curgere a gazelor. Cînd vitezele de curgere a gazelor sînt mari, stratul fluidizat se comportă ca un sistem perfect amestecat prin care trec cantităţi mici de solide. Cînd vitezele de curgere a gazelor sînt mici, distribuţia timpului de reţinere tinde progresiv, cu descreşterea vitezei gazului şi cu creşterea grosimii stratului, spre un sistem de curgere piston.
Viteza solidelor pare că nu are o influenţă semnificativă asupra distribuţiei timpului de reţinere.

Morris, D. R., Gubbins, K. E. şi Watkins, S. B. Trans. Instn. Chem. Engrs. London, **42**, nr. 9, 1964, p. 323–333.

Cunoaşterea polimerizării în suspensie. Polimerizarea în suspensie ca model pentru procesele de agitare în sisteme bifazice

După o scurtă introducere asupra polimerizării în suspensie, se arată că problema cercetării sistematice a acestui proces prezintă două aspecte: un aspect chimic, care se ocupă cu reacţia de polimerizare propriu-zisă şi care nu este tipic pentru polimerizarea în suspensie, şi un aspect fizic, care se ocupă cu legătura care există între forma şi repartiţia granulometrică a particulelor obţinute şi diferitele variabile experimentale. Aplicarea analizei dimensionale la polimerizarea în suspensie, în forma cunoscută pînă acum, este legată de o serie de condiţii care au fost verificate experimental. Măsurători în mod adecvat pot forma o bază empirică pentru prezicerea vitezei de agitare, care s-a dovedit că dă rezultate similare la încercările experimentale pe model şi la cele pe scară industrială.
Cercetarea experimentală a polimerizării în suspensie reprezintă şi o posibilitate pentru cercetarea proceselor de agitare în cazane, ţinîndu-se seamă, totodată, de particularităţile acestor procese. În special coloizii protectori cauzează efecte interesante.

Hopff, H., Lussi, H., Gerspacher, P. şi Hammer, E. Chem. Ing. Tech., **36**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 1 085–1 089.

Sisteme interfaciale solid-lichid în ingineria chimică

Fenomenele interfaciale au o importanţă deosebită în tehnica chimică, la procesele de anilinări şi separări de substanţe, la cataliza eterogenă etc.
În articol se prezintă cercetările de sisteme interfaciale solid-lichid care apar la coloanele de separare; efectul Marangoni, unghiul de contact între un corp solid şi un lichid, ca mărime caracteristică pentru gradul de umectare al unei suprafeţe solide de un lichid, fenomenele interfaciale la distilarea în contracurent, precum şi la procesele de absorbţie, influenţa naturii chimice a corpurilor solide metalice asupra capacităţii de umectare, modificarea capacităţii de umectare a compuşilor macromoleculari prin iradiere etc. Indicaţiile date sînt valoroase nu numai pentru mărirea eficacităţii de separare a coloanelor cu umplutură în cazul distilărilor în contracurent, ci şi a altor coloane de umectare pentru schimburi în contracurent.

Kiell, E. Chem. Tech., **16**, nr. 10, oct. 1964, p. 591–600.

Contribuţie la cunoaşterea fenomenelor de amestecare (amestecuri cu două componente)

Huml, G. Erdöl Kohle, **17**, nr. 10, oct. 1964, p. 817–818.

Spectrofotometru de raze X pentru analiza simultană a mai multor elemente

Jacobson, B. şi Lindberg, B. Rev. Sci. Instr., **35**, nr. 10, oct. 1964, p. 1 316–1 319.

Hidrodinamica coloanelor de absorbţie cu umplutură

Le Goff, P., Leispinasse, B. şi Prost, C. Ind. Chim. Belge, **29**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 1 141–1 164.

Chimie fizică

Radioluminescenţa substanţelor organice. V. Cinetica luminescenţei soluţiilor unor substanţe în heptan, nonan, ciclohexan şi dioxan

Se dau rezultatele măsurării randamentului şi durate luminescenţei funcţie de concentraţia substanţei luminescente (acid antranilic, 1,3,5-trifenil-Δ^2-pirazolina, antracen), sub acţiunea particulelor β ale ^{14}C, radiaţiei ultraviolete, precum şi durata fluorometrică sub acţiunea radiaţiei Roentgen.
Randamentul radioluminescenţei în alcani este circa jumătate din randamentul în toluen. Durata radioluminescenţei în alcani concordă cu durata fluorescenţei substanţei dizolvate.

Kilin, S. F. şi Rozman, I. M. Opt. Spektroskopiia, **17**, nr. 5, noiemb. 1964, p. 705–711.

Termodinamica adsorbţiei din soluţie. 1. Sisteme perfecte

Se discută adsorbţia preferenţială a moleculelor dintr-o soluţie perfectă de către o suprafaţă adsorbantă de tip Langmuir. Se dau ecuaţiile potenţialelor chimice ale speciilor adsorbite şi ale izotermelor de adsorbţie. Ecuaţiile de adsorbţie reprezintă satisfăcător datele cîtorva sisteme simple (benzen şi ciclohexan pe cărbune, pe Spheron 6, benzen şi dicloretan pe boehmită) şi pot servi pentru elaborarea unei noi metode de măsurare a mărimii suprafeţei solidelor. Se propune o metodă pentru corelarea fenomenelor de adsorbţie la interfeţele solid/vapori, solid/lichid şi lichid/vapori. Se corelează izotermele de adsorbţie cu căldurile de imersie ale solidelor în soluţiile respective.

Everett, D. H. Trans. Faraday Soc., **60**, nr. 502, oct. 1964, p. 1 803–1 813.

Proprietăţile de adsorbţie şi de cromatografie de gaze ale diferitelor forme cationice ale zeolitului *X*

S-au măsurat prin cromatografie de gaze volumele de retenţie pentru O_2, N_2, CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}, C_2H_4 şi C_2H_6 într-un domeniu de temperatură de 25–400°C, pe coloane de zeolit *X* de forma; Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+} şi Ag^+. De asemenea, s-au determinat pentru forma Ag-zeolit izoterme complete pentru O_2, N_2, C_2H_6 şi C_2H_4, iar pentru forma Na-zeolit, izoterme pentru C_2H_6 şi C_2H_4. S-a constatat că volumele de retenţie prin cromatografie de gaze concordă cu izoterme în cazul Na-zeolitului, dar sînt mai mici în cazul Ag-zeolitului. Căldurile de adsorbţie pe Na-zeolit sînt în concordanţă cu valorile din literatura de specialitate pentru O_2, N_2, CH_4 şi C_2H_6, dar sînt mai mici pentru C_3H_8 şi C_4H_{10}.
Interpretarea observaţiilor este: 1) cîmpul cationic creşte o dată cu descreşterea razei ionice; 2) ecranarea cationilor mai mici este mai mare, cea mai mică fiind la locurile cu inele de şase atomi de oxigen; 3) cationi bivalenţi, întrucît au cîmpuri mai mari sînt numai pe jumătate din numărul cationilor monovalenţi şi tind să se găsească în locurile mai puţin expuse; 4) puterea de polarizare a ionului de argint, care ocupă locurile expuse, este foarte mare.
Interacţiunile cvadripolice constituie cauza principală pentru adsorbţia puternică a oxigenului (care are un moment cvadripolic neglijabil) în comparaţie cu azotul. Metanul nu are moment cvadripolic, iar alcanii superiori au momente foarte mici. Deci, numai alchenele au contribuţie cvadripolică la energia de adsorbţie.

Habgood, H. W. Canad. J. Chem., **42**, nr. 10, oct. 1964, p. 2 340–2 350.

Relativ la structura sărurilor şi a zgurelor topite

Sokolov, O. K. Izv. Akad. Nauk SSSR, Metallurghiia i Gornoie Delo, nr. 5, sept.-oct. 1964, p. 66–78.

Relaţia Bronsted şi acizii Lewis

Satchell, R. S. şi Satchell, D. P. N. Proc. Chem. Soc. London, noiemb. 1964, p. 362–363.

Interpretarea spectrelor de absorbţie în infraroşu ale formaldehidei în soluţie apoasă

Bahuşkin, A. A., Krîlova, L. M. şi Gorşin, A. I. J. Fiz. Him., 38, nr. 10, oct. 1964, p. 2 361–2 366.

Spectrele de masă ale parafinelor cu 10–24 atomi de carbon

Herlan, A. Brennstoff-Chem. 45. nr. 9, sept. 1964, p. 27–29.

Cataliză

Studiul influenţei dimensiunii granulelor asupra transformării alcoolului metilic în aldehidă formică în strat fluidizat cu catalizatori de argint şi cupru

În lucrare sînt redate rezultatele obţinute la studiul reacţiei de transformare a alcoolului metilic în aldehidă formică pe catalizatori de argint şi de cupru depuşi pe granule de nisip neporos şi pe alumină, de diferite dimensiuni, în strat fluidizat. Dimensiunile granulelor de catalizator folosite au fost de 0,07–0,12, 0,12–0,25, 0,25–0,5 şi 0,5–1,0 mm. Experienţele comparative au fost efectuate în condiţii optime de temperatură şi viteze volumare.

Pe baza acestor încercări s-a stabilit că există o dimensiune optimă a catalizatorilor în sensul obţinerii unor conversii şi selectivităţi optime, şi anume 0,12–0,25 mm pentru cel de argint şi 0,5–1,0 mm pentru cel de cupru. S-a stabilit de asemenea că, în condiţii optime de efectuare a reacţiei, catalizatorul de cupru nu este inferior celui de argint în ceea ce priveşte activitatea, avînd în schimb o productivitate medie specifică de 5–6 ori mai mare decît acesta.

Datele obţinute nu pot fi interpretate numai pe baza mecanismului catalitic eterogen, deoarece o mărire a dimensiunii granulelor, care determină o scădere a suprafeţei de contact şi o creştere a vitezei gazului, nu duce, cum era de aşteptat, la o descreştere a productivităţii, ci la o creştere a acesteia. Din această cauză trebuie luat în considerare şi mecanismul omogen al formării aldehidei în spaţiile libere ale catalizatorului.

Şalia, V. V., Kulinici, M. G. şi Poliakov, M. V. Kin. i kataliz, 5, nr. 5, sept-oct. 1964, p. 916–919.

Disproporţionarea olefinelor. Un nou proces catalitic

Printr-un nou proces catalitic, olefine liniare cu C_3–C_8 au fost convertite în omologi cu lanţuri de carbon mai scurte sau mai lungi. Această reacţie de disproporţionare a fost studiată cu catalizatori preparaţi în laborator (hexacarbonil de molibden, hexacarbonil de wolfram, oxid de molibden, impregnaţi pe alumină activată în prealabil), precum şi cu un catalizator comercial (din oxid de cobalt şi oxid de molibden pe suport de alumină) activat special înainte de folosire. În detaliu a fost studiată disproporţionarea propilenei în etilenă şi *n*-butene, cu catalizatori de oxid de molibden. S-a urmărit efectul conţinutului de oxid de molibden din catalizator asupra conversiei, temperaturii reacţiei, vitezei spaţiale şi prezenţei altor olefine asupra disproporţionării propilenei. S-a stabilit că în condiţiile de reacţie: 325°F, 450 p.s.i.g. şi viteză spaţială de 8,5 g probă/h/1 g catalizator, propilena poate fi disproporţionată în etilenă şi *n*-butene, cu o conversie de 43% şi eficienţă de 94%.

Banks, R. L. şi Bailey, G. C. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 3. nr. 3, sept. 1964, p. 170–173.

Studiul fizico-chimic al catalizatorilor de hidrogenare omogenă. II. Dimorfismul stearatului de zinc

Stearatul de zinc există în două modificaţii, dintre care una constă din blocuri stratificate. Interacţiunea ionilor din reţeaua cristalină provoacă tranziţia configuraţiei de spin împerecheat a ionului la configuraţie de spin neîmperecheat, ducînd la apariţia paramagnetismului şi la formarea de duble legături între ioni. Formarea de legătură metal-metal în reţeaua cristalină a stearaţilor pare a fi un fenomen general, asociat cu polimorfismul stearaţilor.

Tulupov, V. A., Kivilis, D. A. şi Kapîşev, A. G. J. Fiz. Him., 38, nr. 10, oct. 1964, p. 2 415–2 419.

Hidrogenarea olefinelor. I. Hidrogenarea etilenei, propilenei şi *n*-butenelor pe platină şi iridiu pe suport de alumină

Catalizatori de Pt şi Ir 5% pe γ-alumină au fost folosiţi pentru studierea interacţiunii etilenei şi propilenei cu deuteriu şi a *n*-butenelor cu hidrogen şi deuteriu, într-un sistem static, pe intervalul −20. . . +150°C. Interacţiunea oricărei olefine cu deuteriu pe aceşti catalizatori dă numai mici cantităţi de deuteroolefine şi HD, raportul *P* (deuteroolefină)/*P* (parafină) fiind sub 0,1. Vitezele migrării dublei legături şi a izomerizării *cis-trans* a butenelor sînt reduse faţă de viteza de hidrogenare. Vitezele relative de schimb ale olefinelor şi de izomerizare cresc cu scăderea raportului P_{H_2}, D_2/P_{olef} şi cu creşterea temperaturii. Viteza relativ joasă de schimb a etilenei se datoreşte virtualei inabilităţi a moleculei de etilenă adsorbite de a se deosebi.

Band, G. C., Phillipson, J. J., Wells, P. B. şi Winterbottom, J. M. Trans. Faraday Soc., 60, nr. 502, oct. 1964, p. 1 847–1 864.

Efectele metodei de preparare asupra proprietăţilor de adsorbţie şi catalitice ale nichelului. I. Efectul metodei de preparare asupra suprafeţei şi activităţii specifice a catalizatorului

La zece tipuri de catalizatori de nichel preparaţi după diferite metode s-au studiat structura şi activitatea catalitică specifică la dehidrogenarea ciclohexanului şi izopropanolului, precum şi la deshidratarea *terţ*-butanolului. Pe baza datelor obţinute se poate deduce că dimensiunile cristalitelor, suprafaţa specifică şi activitatea catalitică a diferiţilor catalizatori de nichel sînt influenţate în mod esenţial de natura substanţei iniţiale şi de modul de preparare. În cazul celor trei reacţii cercetate, schimbările vitezelor de reacţie au fost paralele la diferitele probe.

Tétényi, P., Babernics, L., Cuczi, L. şi Schächter, K. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 40, nr. 4, 1964, p. 387–396.

Cinetică

Cinetica reducerii bioxidului de staniu cu oxid de carbon

Studiindu-se cinetica reacţiei de reducere a bioxidului de staniu cu oxid de carbon într-o aparatură continuă între 500 şi 1 100°C, s-a stabilit că viteza de reducere a acestuia depinde de presiunea agentului reducător, conform ecuaţiei: $k = k'pCO^n$, în care $n = 0{,}43$. S-a determinat de asemenea energia de activare a acestei reacţii pentru diferite probe de bioxid de staniu, care se ridică la 26–42 kcal/mol, în funcţie de proveniena acestuia.

Particularitatea produsului constă în formarea oxidului stanos, SnO, ca produs intermediar al reacţiei, în jurul temperaturii de 460°C, care are o tensiune de vapori relativ mare la această temperatură şi care suferă o disproporţionare în aceste condiţii, transformîndu-se în staniu metalic şi bioxid de staniu.

Berezkina, L. G., Ermakova, N. I. şi Cijikov, D. M. Kin. i kataliz, 5, nr. 5, sept.-oct. 1964, p. 815–822.

Cinetica unor reacţii alcool-izocianat

Se măsoară viteza de reacţie în dioxan, la 30°C, a fenilizocianatului cu etanol, 2-etoxietanol, etilenglicol, polimetilenglicoli şi polietilenglicoli. Reacţiile sînt de ordinul II. Pentru reacţia polietilenglicolilor, constantele de viteză de ordinul II depind de raportul [*R*OH]: [*Ph*NCO]. La cantităţi echivalente de reactanţi, valorile k_{obs} sînt în ordinea: tetraetilenglicol > trietilenglicol > dietilenglicol > etilenglicol. Dacă raportul [*R*OH]: [*Ph*NCO] este mai mare de 10, ordinea se inversează. La polimetilenglicoli, ordinea: trimetilenglicol > tetrametilenglicol > hexametilenglicol > etilenglicol se menţine, indiferent de raportul concentraţiilor. Se pun în evidenţă efecte care se datoresc legăturilor de hidrogen.

Roberton, W. G. P. şi Stutchbury, J. E. J. Chem. Soc., oct. 1964, p. 4 000–4 003.

Viteza şi mecanismul reacţiilor de substituţie a acetilacetonatului de paladiu (II)

Pearson, R. G. şi Johnson, D. A. J. Am. Chem. Soc., 86, nr. 19, oct. 1964, p. 3 983–3 989.

Cinetica autooxidării inhibate a tetralinei

Howard, J. A. şi Ingold, K. U. Canad. J. Chem., **42**, nr. 10, oct. 1964, p. 2 324—2 333.

Studii cinetice asupra vulcanizării neaccelerate a cauciucului natural cu sulf

Chatterjee, P. K. şi Sircar, A. K. Indian J. Technol., **2**, nr. 8, aug. 1964, p. 259—261.

Chimie anorganică

Un nou carboran: $B_9C_2H_{11}$ şi derivaţii săi

În ultimul timp au apărut date referitoare la prepararea unei serii de noi carborani, avînd compoziţia $B_{10}C_2H_{12}$, $B_5C_2H_7$, $B_4C_2H_6$, $B_4C_2H_6$ şi $B_3C_2H_5$.
Sintetizîndu-se recent un nou carboran, $B_9C_2H_{11}$, s-a confirmat compoziţia acestuia prin analiză elementară, spectre IR şi o serie de transformări chimice. Carboranul amintit, precum şi C-alchil, C-aril şi C,C'-dialchilderivaţii acestuia au fost obţinuţi cu randamente variabile prin piroliza derivaţilor corespunzători ai $B_9C_2H_{13}$ la 110—150°C, într-un dizolvant organic. Aceştia din urmă au fost obţinuţi după o reţetă recentă a lui Wiesboeck şi Hawthorne prin tratarea sărurilor de cesiu sau potasiu ale ionului de $B_9C_2H_{12}$ cu acidul polifosforic în prezenţa unui dizolvant adecvat. La o temperatură de peste 100°C, are loc o degajare puternică de hidrogen, iar carboranul obţinut este separat prin distilare în vid.

Tebbe, F., Garrett, Ph. şi Hawthorne, F. J. Am. Chem. Soc., **86**, nr. 19, oct. 1964, p. 4 222—4 223.

Derivaţii oxifluoruraţi ai sulfului

Se cunosc mai de mult trei derivaţi oxifluoruraţi ai sulfului: FSO_2OF, SF_5OF şi FSO_2OOF. Au fost efectuate cercetări pentru obţinerea diferiţilor derivaţi oxifluoruraţi ai sulfului prin fluorurarea fluorurii de tionil şi a tetrafluorurii de tionil, în prezenţa fluorurii de cesiu care avea rolul de catalizator. În urma lucrărilor experimentale efectuate s-au obţinut o serie de derivaţi oxifluoruraţi şi s-au putut stabili mecanismele de reacţie conform cărora s-au desfăşurat aceste sinteze.

Ruff, J. K. şi Lustig, M. Inorg. Chem. **3**, nr. 10, oct. 1964, p. 1 422—1 425.

Complecşi cu sulf ai titanului

Tetraclorura (sau bromura) de titan formează cu dimetilsulfura şi dietilsulfura complecşi stabili cristalini $TX_4 \cdot L_2$, care pot fi sublimaţi în vid. În soluţie benzenică complecşii $TiCl_4 \cdot 2SMe_2$, $TiCl_4 \cdot 2SEt_2$ şi $TiBr_4 \cdot 2SMe_2$ sînt monomerici, în timp ce $TiBr_4 \cdot 2SEt_2$ disociază. Atît $TiCl_4$ cît şi $TiBr_4$ formează aducţi 2:1 cu tetrahidrotiofenul şi tetrahidrotiopiranul şi aducţi 1:1 cu 1,4-ditian, 1,2-di-(feniltio)-etan şi -metan şi dietilfosfinil-*P*,*P*'-disulfură. Complecşii titanului trivalent sînt mai puţin definiţi.

Baker, K. şi Fowles, G. W. A. Proc. Chem. Soc., London, noiemb. 1964, p. 362.

Substanţe pure

Repartiţia impurităţilor în timpul recristalizării zonare a barelor cu secţiune variabilă

În vederea măririi randamentului topirii zonare şi a obţinerii unei cantităţi mărite de material avînd o repartiţie uniformă a impurităţilor, s-a studiat recristalizarea zonară a unor bare cu secţiune neuniformă. S-a dedus ecuaţia generală a repartiţiei impurităţilor în timpul recristalizării zonare luînd în consideraţie variaţia volumului zonei topite şi s-a efectuat analiza matematică a modului de repartiţie a impurităţilor în funcţie de forma barelor. Au fost obţinute ecuaţiile pentru repartiţia-limită a impurităţilor în timpul recristalizării zonare a unor bare cu secţiune variabilă.

Vigdorovici, V. N. şi Volfrian, A. E. Izv. Akad. Nauk SSSR, Metallurghiia i Gornoie Delo, nr. 5, sept-oct., 1964, p. 66—78.

Rafinarea zonară a aluminiului

S-au stabilit condiţiile pentru rafinarea zonară a aluminiului în vederea obţinerii unui produs cu o puritate de 99,999% Al. Drept materie primă a servit aluminiul rafinat electrolitic de puritate 99,98—99,99%. Puritatea materiei prime şi eficacitatea recristalizării zonare au fost controlate prin: analiză de activare nedistructivă (s-au determinat Cu, Cr, Mn, Ga, Sb, As, Se şi Sm), analiza de activare distructivă cu separare pe ioniţi (s-au determinat Fe, Zn, Co şi Sc) şi analiza spectrală (pentru Si).

Akerman, K., Brafman, M., Wozniak, M., Falkowska, M., Zmijewska, W., Kozminska, D., Adamuszek, W. şi Golkowska, A. Rudy Metale Niezelazne, **9**, nr. 9, sept. 1964, p. 483—486.

Procesul tehnologic de purificare a tetraclorurii de germaniu pînă la o puritate necesară pentru semiconductoare

Akermam, K., Brafman, M., Falkowska, M., Sokolowski, C., Foldzinska, A. şi Kruszewska, O. Przemysl Chem., **43**, nr. 10, oct. 1964, p. 544—547.

Îngrăşăminte

Caracteristicile de granulare ale unui îngrăşămînt mixt de tipul 5—4—12 (5—10—15) conţinînd azotat de potasiu

S-au stabilit condiţiile de granulare ale unui îngrăşămînt mixt 5—4—12 (5—10—15) conţinînd azotat de potasiu, urmărindu-se influenţa umidităţii şi a temperaturii de intrare a gazului (405—575°F). Experienţe similare s-au făcut pentru amestecul 2—4—12 (2—10—15) conţinînd clorură de potasiu.
Parametrii optimi de granulare au fost stabiliţi ţinînd seama de randamentele maxime de produs granulat şi de repartiţia uniformă a celor trei elemente nutritive (N—P—K) în diversele fracţiuni granulometrice. În cazul produsului 5—4—12, randamentul optim (46,3%) s-a obţinut la 507°F şi o umiditate de 6,55%, iar la produsul 2—4—12, la 447°F şi o umiditate de 15,8% randamentul 43,8%. Amestecul pe bază de KNO_3 a furnizat granule mai compacte şi mai puţin poroase decît cel pe bază de KCl.

Boylan, D. R. şi Kamat, D. V. J. Agr. Food. Chem., **12**, nr. 5, sept.-oct. 1964, p. 423—428.

Un procedeu continuu de maturizare rapidă a superfosfatului triplu într-o singură fază prin măcinare într-o moară cu bare

Boylan, D. R., şi Amin, A. B. J. Agr. Food Chem., **12**, nr. 5, sept.-oct. 1964, p. 428—432.

Electrochimie

Relativ la teoria electrodului cu clorură de plumb

Electrodul cu clorură de plumb este reversibil faţă de ionii de clor, şi potenţialul lui corespunde ecuaţiei electrozilor de ordinul doi. A fost determinat experimental potenţialul acestui electrod în soluţii de clorură de potasiu de concentraţii cuprinse între 10^{-5} pînă la $4 \cdot 10^{-1}$ *M*. În domeniul variaţiei liniare a potenţialului *E* în funcţie de activitatea iniţială a ionilor de clor, valoarea potenţialului normal al electrodului de $PbCl_2$ este de $-267{,}5 \pm 0{,}9$ mV.

Altînov, V. I. şi Ptiţin, B. V. J. Neorgan. Him., **9**, nr. 10, oct. 1964, p. 2 407—2 410.

Clorurarea electrochimică a *n*-dodecanului

Clorurarea *n*-dodecanului s-a efectuat într-un electrolit format dintr-o soluţie 20% HCl, într-o celulă din sticlă, pe un anod din cărbune poros, prevăzut cu un orificiu pentru admisia dodecanului. Lucrînd la o densitate de curent anodic cuprinsă între 15 şi 180 mA/cm², tensiune de 1,5—2V, temperatură 93—102°C, s-a obţinut o clorurare eficientă a *n*-dodecanului pînă la derivat monoclorurat. S-au trasat curbele randamentului de conversie în funcţie de densitatea de curent şi s-a stabilit mecanismul reacţiei electrochimice a procesului de clorurare.

Ruehlen, F. N., Wills, G. B. şi Fox, N. M. J. Electrochem. Soc. **111**, nr. 10, oct. 1964, p. 1 107—1 109.

Despre includerea unor impurităţi în depunerea catodică în cazul obţinerii electrolitice a nichelului de puritate mai avansată

Prezenţa în electrolitul pentru obţinerea nichelului a următoarelor impurităţi: plumb, antimoniu, bismut, staniu, arsen şi zinc scade considerabil calitatea depunerilor catodice. Pentru a se delimita limita admisibilă a impurităţilor în electrolitul pe bază de clorură şi sulfat de nichel a fost dedusă, în mod experimental, următoarea regulă: în condiţii de lucru uzuale (densitatea de curent catodic = 240 A/m², viteza de circulaţie a electrolitului = 70 ml/A.h, temperatura = 60°C) fiecare microgram—echivalent de impuritate la litru duce la impurificarea depunerii catodice cu 0,00007% — atom de impuritate corespunzătoare. Prin urmare, dacă limita superioară a impurităţilor în depunere nu trebuie să depăşească 0,0001% — grav., atunci concentraţia maximă a impurităţilor în electrolit este de 0,04 mg/l pentru Pb, Sn, Zn, Sb şi 0,03 mg/l pentru Bi şi As.

Şoşina, I. A. şi Rotinian, A. L. Ţvetn. Metal., 37, nr. 10, oct. 1964, p. 20—26.

Reducerea electrochimică a acrilonitrilului în dimetilformamidă

Reducerea electrolitică a acrilonitrilului în dimetilformamidă, mediu aprotic cu concentraţie neglijabilă de ioni H^+, a fost urmărită pe cale voltampermetrică, galvanostatică, precum şi prin spectroscopie IR. Din măsurători microcoulometrice efectuate la concentraţii de 10^{-4} mol/l, la reducerea acrilonitrilului la electrodul picător de mercur, rezultă că acrilonitrilul acceptă doi electroni. Polimerizarea moleculelor electroneutre de acrilonitril este iniţiată de diionii care apar. Sarcinile electrice sînt localizate la atomii de carbon, cele ale atomului de N fiind parţial delocalizate prin interacţiune cu dublele legături. Mecanismul polimerizării astfel iniţiat decurge prin adiţia de molecule electroneutre de acrilonitril; prin adiţia de protoni se formează propiononitril, inhibîndu-se reacţia de polimerizare.

Lazarov, S., Trifanov, A. şi Vitanov, T. Z. Physik. Chem. Leipzig, 226, nr. 3/4, sept. 1964, p. 221—231.

Metode pentru calculul polarizării în electrozii poroşi

Posey, F. A. J. Electrochem. Soc., 111, nr. 10, oct. 1964, p. 1 173—1 181.

Metale rare

Oxalaţii niobiului

Oxalaţii niobiului prezintă o bună solubilitate în apă şi pot găsi numeroase utilizări pentru sinteza altor compuşi ai niobiului şi pentru scopuri de cercetare. În scopul obţinerii acestor săruri au fost studiate procesele de cristalizare a fazelor solide din soluţii de hidroxid de niobiu în acid oxalic şi în soluţii de oxalaţi de amoniu, potasiu sau sodiu. Au fost stabilite de asemenea condiţiile optime de obţinere a acidului oxaloniobic şi a sărurilor sale de amoniu, potasiu şi sodiu. Au fost studiate unele proprietăţi ale compuşilor sintetizaţi.

Limari, T. F., Slatinskaia, I. G. şi Sikora, O. P. J. Neorgan. Him., 9, nr. 10, oct. 1964, p. 2 381—2 386.

Studiul reacţiei de sinterizare a nisipului zirconifer cu hidroxid de sodiu cu ajutorul analizei termice diferenţiale şi al razelor X

S-a studiat, cu ajutorul razelor X şi al analizei termice diferenţiale, procesul de sinterizare a zirconului cu hidroxidul de sodiu. Prin analiza termică diferenţială s-a stabilit existenţa unui maximum la 550°C; la această temperatură începe reacţia dintre zircon şi hidroxid de sodiu. Temperatura optimă a reacţiei este cu circa 100°C mai ridicată decît cea de iniţiere a acesteia. Prin analiza roentgenografică s-a stabilit că, pe lîngă produsele principale ale reacţiei de sinterizare (zirconat de sodiu, silicat de sodiu şi zircon nereacţionat), se mai formează, simultan cu aceştia, silicatul dublu de sodiu şi zirconiu.

Hyung Sup Choi şi Cross, H. Can. Mining and Metallurg. Bull., 57, nr. 629, sept. 1964, p. 966—972.

Obţinerea pentaoxidului de vanadiu pur prin hidroliza soluţiilor industriale

Prin hidroliza soluţiilor industriale, obţinute din leşierea turtelor care conţin vanadiu, se obţine un precipitat ce conţine: 85—88% V_2O_5; 5—8% Na_2O; circa 1% Si; 0,2—0,5% Fe. S-au cercetat: procesul de coprecipitare a fierului şi siliciului cu precipitatul de vanadiu în funcţie de concentraţia componentelor în soluţie; căile de îndepărtare a acestor impurităţi şi de ridicare a conţinutului de vanadiu în produsul finit, prin înlocuirea sodiului cu amoniu, care se înlătură uşor prin calcinarea turtei la 500—600°C. Folosind soluţii cu un raport NH_4Cl: V_2O_5 de 1,5: 2, au fost obţinute precipitate cu un conţinut de vanadiu de 98,6—94% V_2O_5.

Iaţenko, A. P., Kurumein, H. A. şi Zolotavin, V. L. Ţvetn. Metal., 37, nr. 10, oct. 1964, p. 54—58.

Radiochimie

Despre unele particularităţi ale iradierii lubrifianţilor în studiul stabilităţii lor la radiaţii

La baza modificărilor care au loc în uleiurile lubrifiante sub acţiunea radiaţiilor nucleare stau procese fizice care includ în esenţă transferul de energie de la particulele nucleare la atomii şi moleculele lubrifiantului. Mărimea energiei transmise depinde de tipul radiaţiei şi de compoziţia chimică a materialului iradiat. În urma iradierii, în mediul respectiv au loc reacţii chimice, ca: sinteză, polimerizare, oxidare — reducere, izomerizare, care duc în timp la pierderea calităţilor de exploatare a lubrifianţilor.

În lucrare se descriu o metodă şi un dispozitiv dozimetric pentru determinarea calorimetrică a modificărilor fizico-chimice care au loc în lubrifianţii iradiaţi în canalul unui reactor nuclear cu apă grea.

Avantajul metodei constă în faptul că se folosesc ca înregistratoare înseşi probele iradiate, ceea ce este deosebit de important în cazul lubrifianţilor cu conţinut de bor, litiu, clor sau azot.

Zaslavski, I. S., Stukin, A. D. şi Sor, G. I. Him. i Tehnol. topliv i masel., 9, nr. 10, oct. 1964, p. 44—48.

Substanţele radioactive în medii industriale

Efectele biologice ale substanţelor radioactive, fie că este vorba de o iradiere externă, fie de o contaminare radioactivă, variază atît în funcţie de celulele şi ţesuturile atinse, cît şi de timpul de iradiere.

Se arată care sînt posibilităţile de iradiere şi se expun normele sanitare care trebuie respectate în instalaţiile industriale ce folosesc surse radioactive. Se indică regulile care trebuie respectate pentru prevenirea accidentelor şi se dau indicaţii asupra gradului de nocivitate al diferitelor surse.

Jammet. Enérgie Nucl. 6, nr. 6, sept.-oct. 1964, p. 371—378.

Radicalii formaţi la γ-iradierea trioxanului

Din analiza spectrelor de rezonanţă paramagnetică electrolitică ale monocristalelor de trioxan γ-iradiate la temperatura azotului lichid, se constată formarea de ioni-radicali, de radicali proveniţi prin ruperea legăturii C—H şi de biradicali proveniţi prin ruperea ciclului trioxanic. În afară de acestea apar şi radicali formil. La ridicarea temperaturii trioxanului iradiat la —196°C se constată o mărire a concentraţiei de spin neîmperecheat, ca urmare a recombinării ionilor cu electronii eliberaţi din trape. Peste —70°C această concentraţie scade.

După încălzire se păstrează, pînă la 50°C, semnalul de ion-radical cu scindarea redusă de singlet în două linii, căruia, probabil, i se datoreşte iniţierea postpolimerizării trioxanului.

Tupikov, V. I. şi Pşejeţki, G. I. J. Fiz. Him., 38, nr. 10, oct. 1964, p. 2 430—2 436.

Extracţia molibdenului din deşeuri radioactive

Coeficientul de distribuţie D_{Mo} al molibdenului între o soluţie apoasă 2,55 M de acid azotic şi o serie de agenţi de extracţie organici (acizi monododecil-, mono-

heptadecil-, di-2-etilhexil-, di-*n*-decilfosforici, tri-*n*-octilfosfinoxid, tributilfosfat) scade pe măsura ridicării concentrației inițiale de molibden din faza apoasă. Valoarea lui D_{Mo} este maximă la o concentrație în acid organic de circa 0,1 *M*. O dată cu molibdenul, dintre celelalte produse de fisiune sînt extrași zirconiul-95 și niobiul-95, permițîndu-se separarea de ^{90}Sr, ^{99}Tc, ^{106}Ru, ^{137}Cs, ^{144}Ce și ^{147}Pm. Cum ^{95}Zr și ^{95}Nb au timpi de înjumătățire scurți (65, respectiv 35 de zile) soluția se lasă să stea pentru micșorarea radioactivității; din soluțiile 0,1 *M* de acid monododecilfosforic sau 0,1 *M* de di-2-etilhexilfosforic, molibdenul poate fi separat prin retroextracție cu soluții apoase de fluorură de amoniu și acid azotic, factorii de separare D_{Mo}/D_{Zr} (și probabil și D_{Mo}/D_{Nb}) fiind superiori lui 10.

Jenkis, I. L. și Wain, A. G. J. Appl. Chem., **14**, nr. 10, oct. 1964, p. 449–454.

Radioliza *n*-butanului în fază gazoasă, lichidă și solidă

S-au efectuat studii experimentale asupra *n*-butanului în cele trei stări de agregare, pentru a se urmări dacă faza are o influență asupra mecanismului radiolizei. S-a stabilit că există o diferență netă între ruperea legăturilor C—C ale substanței în fază gazoasă și în fazele condensate. La radioliza în fază gazoasă, importantă este fragmentarea ionului de butan:

$$n\text{-}C_4H_{10} \longrightarrow C_4H_{10} + \begin{cases} \nearrow C_3H_7^+ + CH_3 \\ \searrow C_2H_5^+ + C_2H_5 \end{cases}$$

$$C_3H_7^+ + n\text{-}C_4H_{10} \longrightarrow C_3H_8 + C_4H_9^+$$

$$C_4H_9^+ + e \longrightarrow C_4H_8, \text{ produse}$$

pe cînd la radioliza în faze condensate, importantă este fragmentarea moleculei de butan:

$$n\text{-}C_4H_{10} \longrightarrow n\text{-}C_4H_{10}^* \begin{cases} \nearrow C_3H_7 + CH_3 \\ \searrow 2C_2H_5 \end{cases}$$

$$C_3H_7 + n\text{-}C_4H_{10} \xrightarrow[\text{lichid}]{\text{solid}} C_3H_8 + C_4H_9$$

$$C_3H_7 + R \xrightarrow{\text{lichid}} C_3H_6, \text{ produse}$$

în care C_4H_{10} reprezintă un precursor neutru al fragmentării; *R*—radicali.

Miyazaki, T., Arai, S., Shida, S. și Sunohara, S. Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, nr. 9, sept. 1964, p. 1 352–1 355.

Studiul compușilor de adiție ai acizilor Lewis. XXII. Schimbul clorului radioactiv între $AlCl_3$ și C_6H_5COCl

Oulevey, G. și Susz, B. P. Helv. Chim. Acta, **47**, nr. 7, oct. 1964, p. 1 828–1 832.

Chimie organică

Formarea hidrocarburilor aromatice la temperaturi ridicate. XXII. Piroliza fenantrenului

Prin piroliza fenantrenului pur la 700 și 850°C, în curent de azot, s-au obținut gudroane în care s-au identificat 7, respectiv 13 compuși. (Produsele gazoase au fost determinate prin spectroscopie în infraroșu, iar gudroanele, prin distilare, cromatografie pe coloane de alumină și celuloză acetilată, cromatografie pe strat subțire de celuloză acetilată și prin spectroscopie în ultraviolet). Se discută mecanismele de formare a acestor compuși. Formarea antracenului, care apare în proporție mai mare prin piroliza fenantrenului la 850°C (16,8% din gudroane), este atribuită unei transpoziții a tetrahidrofenantrenului rezultat intermediar.

Badger, G. M., Donnelly, J. K. și Spotswood, T. M. Australian J. Chem., **17**, nr. 10, oct. 1964, p. 1 138–1 146.

Acizi sulfonici alifatici cu moleculă mare. I. Acizi 2-hidroxi-*n*-alcansulfonici

Prin reacția 1,2-halogenhidrinelor și 1,2-epoxizilor cu sulfit de sodiu se obțin 2-hidroxi-*n*-alcan-1-sulfonați; aceiași derivați se obțin și de la 2-brom-1-alcanoli. Reducerea catalitică a 2-oxoalcansulfonaților (obținuți din 1-clor-2-oxoalcani și sulfit de sodiu) duce de asemenea la 2-hidroxi-*n*-alcansulfonați.

Se descriu prepararea sărurilor de sodiu ale acizilor 2-oxo- și 2-hidroxialcansulfonici (alcan = octan, nonan, decan, undecan și dodecan), derivații izotiuronici și se dau spectrele IR. Se propune un mecanism de reacție decurgînd — și pentru halogenhidrine — prin intermediul 1,2-epoxizilor. 1-Hidroxi-*n*-alcan-2-sulfonații se pot obține numai prin reducerea esterilor acizilor α-sulfoncarboxilici.

Püschel, F. și Kaiser, C. Chem. Ber., **97**, nr. 10, oct. 1964, p. 2 903–2 916.

Reducerea oxidului de mesitil la 4-metil-pent-3-en-2-ol

Reducerea oxidului de mesitil cu hidrură de litiu-aluminiu în eter, la reflux, duce la 4-metil-pent-3-en-2-ol (randament 75%; t_f = 44,5–45°C/15 mm, n_D^{20} = 1,4404) dacă în timpul prelucrării se evită contactul cu acizii. În prezența acizilor, substanța se izomerizează rapid la un amestec 1:2 cu izomerul izoalilic 4-metil-pent-4-en-2-ol. La reducerea cu tri-*t*-butoxihidroaluminat de litiu, hidrură de bor și sodiu sau izopropoxid de aluminiu se formează ca impurități cetone și alcooli izomeri.

Cain, M. E. J. Chem. Soc., oct. 1964, p. 3 532–3 535.

Sinteze cu clorură de metalil (1-clor-2-metil-2-propen)

Se descriu reacțiile unor compuși obținuți prin intermediul clorurii de metalil, în special *N*-metalilamine terțiare (adiții de halogen și de hidracizi). De la *N*-[(2-metil-3-clor)-propil]-aminele obținute se trece mai departe la 2-metil-3-amino-propileteri și tioeteri, 1,3-diamino-2-metilpropani și *N*-[(2-metil-3-ciano-)]-propil-amine. Prin reacții Grignard, pornind de la ultimele substanțe, rezultă cetobaze de tipul Falicainei, care prezintă acțiune anestezică superioară cocainei.

Profft, E. și Oberender, H. J. Prakt. Chem., **(4) 25**, nr. 5/6, sept. 1964, p. 225–228.

Alchilarea *o*-toluidinei cu alcoolul izopropilic

Prin alchilarea *o*-toluidinei cu alcoolul izopropilic în mediu de acid sulfuric (85 și 94%) s-a obținut un amestec de produse mono- și dialchilate, ca și în cazul *p*-toluidinei. Separarea produselor de reacție s-a realizat prin distilare fracționată la vid și cristalizarea clorhidraților produselor alchilate, care sînt greu solubile în apă. Produsul monoalchilat a fost identificat drept 2-amino-4-izopropil-toluen, iar cel dialchilat, drept 2-amino-4,6-diizopropil-toluen. Nu s-a identificat produsul monoalchilat izomer: 6-amino-2-izopropiltoluen.

Metoda propusă reprezintă o cale mai accesibilă și simplă de obținere a 2-amino-4-izopropiltoluenului decît cea cunoscută pînă acum — reducerea nitroderivatului respectiv.

Burmistrov, S. I. și Ponomarev, N. V. J. Obsc. Him., **34**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 3 826–3 828.

Reacția dintre aldehide și olefine. I. Reacția aldehidelor cu ciclohexenă

O serie de aldehide formează cu clorura de aluminiu combinații complexe solubile în clorura de metilen. Printre acestea se numără aldehida cloracetică, butirică, formică și benzaldehida, ale căror reacții cu ciclohexenă în prezență de $AlCl_3$ sînt arătate.

Reacționînd cu ciclohexena în prezență de $AlCl_3$, aldehida cloracetică formează clormetilciclohexilcetona, aldehida butirică se transformă în propilciclohexilcetonă, formaldehida în diciclohexilcetonă, iar benzaldehida nu reacționează în aceste condiții.

Se explică mersul acestor reacții prin adiția complexului polarizat amintit la olefine cu formarea unui ion de carboniu, care, printr-o migrare intramoleculară a ionului de hidrură, se izomerizează într-un ion de carboniu mai stabil, care scindează clorura de aluminiu, transformîndu-se în alchilciclohexilcetona respectivă.

Smușkevici, I. I., Belov, V. N., Kleev, B. V. și Golgher, A. I. J. Obsc. Him., **34**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 3 815–3 817.

Atacul electrofil al JCl asupra hexametil- şi hexaetilbenzenului în mediu de tetraclorură de carbon

Halogenarea nucleului alchilbenzenilor cu clor sau brom într-un mediu nepolar poate avea loc la temperatură obişnuită în prezenţa unei substanţe polare care poate acţiona ca agent electrofil.
Dacă clorul sau bromul este înlocuit cu JCl, aceasta poate acţiona ea însăşi ca agent electrofil. În acest sens hexametilbenzenul reacţionează cu JCl în mediu de CCl_4, la temperatura obişnuită, la întuneric, pentru a da pentametilbenzilclorura. Hexaetilbenzenul şi JCl reacţionează în mod identic.
Ambele reacţii sînt de ordinul 3, în raport cu concentraţia în JCl. După aspectul lor cinetic, ele se aseamănă foarte mult cu iodurarea nucleului mesitilenei şi pentametilbenzenului cu JCl în CCl_4.
Se emite ipoteza că produsele de substituţie ale catenei laterale a hexametil- şi hexaetilbenzenului se obţin cu formarea unui intermediar cu caracter polar.

Andrews, L. J. şi Keefer, R. M. J. Am. Chem. Soc., **86**, nr. 19, oct. 1964, p. 4 158–4 161.

Obţinerea *N*-(*o*-hidroxilfenil)-*N'*-alchilureelor

Se prezintă rezultatele cercetărilor asupra comportării ariloxazolonelor faţă de aminele alifatice şi aliciclice la temperaturi relativ joase (sub 100°C).
Prin reacţia ariloxazolonelor cu aminele de tipul etil-, dietil-, dibutil-, benzil- şi ciclohexilaminei s-au obţinut produşi corespunzători *N*-(*o*-oxifenil)-*N'*-alchilureelor.
Prin deschiderea ciclului oxazolonic s-au sintetizat o serie de compuşi încă nedescrişi în literatura de specialitate de tipul *N*-(2-oxifenil)-*N'*-etilureei, *N*-(2-oxifenil-5-sulfamid)-*N'*-dietilureei etc.
S-a emis ipoteza că prezenţa unei grupe sulfamidice în poziţia para faţă de atomul de oxigen al ciclului oxazolonic acţionează procesul de deschidere a ciclului (în cazul benzoxazolonei).
Se descriu metodele de preparare şi principalele proprietăţi fizico-chimice ale compuşilor obţinuţi.

Simov, D. şi Kalceva, V., C.R. Acad. Bulg. Sci., **17**, nr. 9, sept. 1964, p. 825–828.

Sinteza izoprenului din propilenă. Descompunerea 2-metil-2-pentenei în prezenţa HBr

Prin dimerizarea propilenei se obţine 2-metil-1-pentena, care se izomerizează uşor în 2-metil-2-pentenă. Produsul de compoziţie: 85,4% 2-metil-2-pentenă, 6,6% 2-metil-1-pentenă şi 8% 2-hexenă a fost supus descompunerii la 650–725°C, în prezenţa acidului bromhidric (0,06 mol/mol C_6H_{12}) şi a vaporilor de apă (raportul H_2O: C_6H_{12} fiind 5:1). Condiţiile optime sînt la 675°C, cu timp de contact 0,38 s, cînd conversia atinge 60,4%, cu următoarele randamente molare: hidrogen 1,68, metan 46,20, etan 5,12, etilenă 4,14, propilenă 1,47, izobutenă 5,53, 1-butenă 0,89, butadienă 3,33, 3-metil-1-butenă 0,55, 2-metil-butenă 2,0, 2-butenă 3,93, izopren 32,30. Selectivitatea în aceste condiţii este de 55–56%. La presiune de 50 mm, cu raportul H_2O: C_6H_{12} de 4,4:1, rezultatele optime se obţin la 675°C cu timp de contact 0,45 s; randamentul în izopren este de 32% mol, cu selectivitate 49%.

Grigorovici, B. A., Tiuriaev, I. I., Luţenko, S. V. şi Bodnariuk, T. S. Neftehimiia, **4**, nr. 5, oct. 1964, p. 707–712.

Izolarea unui dihidroperoxid din produşii de oxidare a *p*-diizopropilbenzenului

Fedorova, V. V. şi Sinovici, I. D. Neftehimiia, **4**, nr. 5, oct. 1964, p. 772–776.

Formarea hidrocarburilor aromatice la temperaturi ridicate. XXIII. Piroliza antracenului

Badger, G. M., Donnelly, J. K. şi Spotswood, T. M. Australian J. Chem., **17**, nr. 10, oct. 1964, p. 1 147–1 156.

Industrie organică

Metodă pentru controlul procesului de reesterificare a trigliceridelor cu alcooli polihidroxilici

La fabricarea răşinilor alchidice modificate, prima etapă de reacţie — alcooliza trigliceridelor cu alcooli polihidroxilici — este de o deosebită importanţă pentru desfăşurarea etapei următoare, poliesterificarea, şi deci pentru calitatea produsului final. Reacţia dintre trigliceride şi alcooli polihidroxilici duce la un echilibru care depinde de temperatură şi de raportul în greutate al componentelor.
Pe baza unui număr mare de încercări s-a reuşit cu ajutorul curbei de rezistenţă electrică să se stabilească, cu o exactitate de 2–3 min, momentul echilibrului şi deci conţinutul maxim de monoester pentru reacţia dintre trigliceridă şi alcool polihidroxilic.
Metoda permite aprecierea, în mod continuu, a stadiului reacţiei într-un vas de reacţie închis. Dispozitivul necesar este de construcţie simplă şi robustă şi poate fi folosit pentru controlul producţiei.

Müller, W. şi Berger, K. Plaste Kautschuk, **11**, nr. 10, oct. 1964, p. 632–634.

Procedeul Hooker pentru obţinerea fenolului

Chimismul de bază al procedeului Hooker este acelaşi ca la procedeul Raschig: în prima etapă, conversia benzenului la monoclorbenzen, prin oxiclorurare, folosind acidul clorhidric rezultat din etapa a doua şi, în a doua etapă, hidroliza clorbenzenului la fenol şi acid clorhidric. Prin urmare, după acest procedeu are loc conversia benzenului la fenol fără consumarea unor chimicale auxiliare, precum şi fără formarea unor produse secundare; acidul clorhidric format este recirculat.
O serie de probleme tehnice, ca, de exemplu, probleme de coroziune, îndepărtarea căldurii rezultate ca urmare a caracterului exoterm al reacţiei de oxiclorurare, alegerea catalizatorului etc. au fost rezolvate pe parcurs.
Actualmente, procedeul este aplicat în două instalaţii moderne.

Prahl, W. H. Chem. Engr., **181**, sept. 1964, p. 199–201.

Anhidridă acetică prin oxidare directă

S-a pus la punct un nou procedeu pentru fabricarea anhidridei acetice prin oxidarea selectivă a aldehidei acetice. Folosind un catalizator foarte selectiv de cobalt-cupru, introducînd produsele secundare ale reacţiei în reactor şi îndepărtînd rapid apa pentru a se evita, pe cît posibil, formarea acidului acetic, se pot realiza conversii mari în anhidridă acetică. Astfel, prin oxidarea, în condiţii adecvate, a acetaldehidei s-au obţinut, cu conversie de 95%, amestecuri de acid acetic şi anhidridă acetică în care proporţiile în anhidridă erau cuprinse între 50 şi 80%.
După acest procedeu au intrat în funcţiune cîteva instalaţii de fabricare a anhidridei acetice din aldehidă acetică.

Gobron, G. L. şi Alheritière, L. A. Chem. Eng. Progr., **60**, nr. 9, sept. 1964, p. 55–57.

Nitrili aromatici prin amoxidare

A fost dezvoltat un proces catalitic pentru producerea industrială a nitrililor aromatici, cum ar fi benzonitrilul, ftalonitrilul şi cianopiridina, prin amoxidarea unor compuşi aromatici alchilaţi, ca de exemplu toluenul, xilenii şi metilpiridina. Prin amoxidare se înţelege oxidarea cu oxigen molecular în prezenţa amoniacului.
Cu catalizatorii noi descoperiţi s-au realizat conversii de hidrocarbură de 95%, cu randamente în benzonitril de peste 95%, în *o*-ftalonitril de peste 75%, în izoftalonitril şi tereftalonitril de peste 80%, în raport cu hidrocarbura iniţială.
De curînd a intrat în funcţiune o instalaţie pentru producerea benzonitrilului şi *o*-ftalonitrilului după acest

procedeu. Preţul de cost al produselor astfel obţinute este sensibil mai mic decît preţul de cost al produselor obţinute prin reacţia dintre acidul corespunzător şi amoniac.

Sakuyama, S., Oda, K. şi Ohara, T. Chem. Eng. Progr., **60**, nr. 9, sept. 1964, p. 48–49.

Un nou procedeu pentru fabricarea industrială a acidului cianhidric

Se descrie un procedeu industrial de obţinere a acidului cinahidric din cocs, hidrocarburi şi amoniac, folosind reactorul Fluohimic cu pat fluidizat. Procedeul nu utilizează catalizatori şi oxigen, obţinîndu-se un produs anhidru, liber de produse de polimerizare.

Ca materii prime se folosesc hidrocarburile de la metan la benzinele uşoare. Temperaturile de reacţie variază între 1 300 şi 1 600°C. În cazul folosirii propanului (cu maximum 10% propilenă) se obţine HCN cu un randament de 85%, alături de cantităţi importante de hidrogen de înaltă puritate (98%).

Se descriu pe scurt operaţiile de purificare a produsului final de amoniacul nereacţionat antrenat (tratarea cu acid sulfuric şi îndepărtarea sulfatului de amoniu format).

Boye, E. Chemiker. Zg., **88**, nr. 21, noiemb. 1964, p. 869.

Chimie macromoleculară

Polimeri cu structură 1,4-*trans*-izotactici ai unor alcadiene-(1,3)

Se examinează polimerizarea unor diolefine cu formula $CH_2 = CH-CH = CHR$ [hexadiena-(1,3); heptadiena-(1,3); 5-metilhexadiena-(1,3); 6-metilheptadiena-(1,3)], folosind drept catalizatori sisteme eterogene obţinute din trialchilaluminiu şi triclorură de vanadiu. Au fost polimerizaţi atît izomerul *cis*, cît şi cel *trans* al fiecărui monomer.

Se discută unele aspecte ale polimerizării acestor monomeri, precum şi cîteva caracteristici ale polimerilor 1,4-*trans*-izotactici obţinuţi.

Natta, G., Porri, L. şi Gallazzi, M. C. Chim. Ind. (Milano) **46**, nr. 10, oct. 1964, p. 1 158–1 164.

Copolimerizarea eterilor ciclici cu catalizatori de alchilaluminiu

Se descrie copolimerizarea unui sistem format dintr-o pereche de eteri ciclici cu trietilaluminiu sau $AlEt_3/H_2O$ (1 : 1). Drept eteri ciclici au fost folosite combinaţiile: 3,3-bis(clormetil)oxaciclobutanul şi tetrahidrofuranul sau epiclorhidrina şi tetrahidrofuranul. Pentru prima pereche de eteri a fost necesară adăugarea unor promotori, ca propenoxidul sau chiar epiclorhidrina, sau cocatalizatori, ca clorura de acetil, pentru a permite obţinerea unor copolimeri cu proporţii diferite de monomeri. Formarea copolimerilor a fost stabilită prin caracteristicile de solubilitate şi analiză elementară.

Formarea, în cazul copolimerizării celui de-al doilea amestec de eteri, a unei cantităţi apreciabile de homopolimer de epiclorhidrină trebuie atribuită prezenţei unui număr de peste doi centri catalitici din sistemul de polimerizare.

Saegusa, T., Ueshima, T., Imai H. şi Furu-Kawa, J. Makromol. Chem., **79**, noiemb. 1964, p. 221–229.

Polimerizarea la temperatură joasă a clorurii de vinil, iniţiată prin reacţia alchililor de aluminiu cu halogeni

La introducerea clorului gazos (25–30 ml/min) în clorură de vinil lichidă (100 g) conţinînd alchili de aluminiu (1,5% mol) la −15 ... −70°C are loc polimerizarea, cu randamente pînă la 6%. Polimerizarea se produce fără perioadă de inducţie. Randamentul maxim se atinge cu (*izo*−$C_4H_9)_3Al$ şi $(C_2H_5)_3Al$; clorura de aluminiu nu are activitate catalitică ca şi trifenilaluminiul. Dintre alţi compuşi organometalici, doar $(C_2H_5)_2Sn$ prezintă activitate, pe cînd $(C_6H_5)_2Zn$, $(C_2H_5)_4Sn$, $(C_2H_5)_4Pb$ sînt inactivi. Mărirea cantităţii de clor introduse (de exemplu 3 moli clor faţă de 1 mol trietilaluminiu) reduce foarte mult viteza de polimerizare, care încetează cu totul la 15–50°C.

Razuvaev, G. A., Minsker, K. S. şi Sangalov, I. A. Dokl. Akad. Nauk SSSR, **159**, nr. 1, noiemb. 1964, p. 158–159.

Site moleculare pentru aprecierea conformaţiei macromoleculelor

Kiselev, A. V. şi Eltekov, I. A. Visokomolekul Soedin, **6**, nr. 11, noiembr. 1964, p. 1 962–1 965.

Polimerizarea asimetrică selectivă a propenoxidului

Inone, Sh., Tsuruta, T. şi Yoshida, N. Makromol. Chem., **79**, noiemb. 1964, p. 34–42.

Polimerizarea 3-metil-1-butenei pe catalizatori complecşi organometalici

Bevza, T. I., Pokatilo, N. A. şi Topciev, A. N. Neftehimiia, **4**, nr. 5, oct. 1964, p. 727–734.

Coloranţi

Studiul chelaţilor unor coloranţi azoici prin metoda extracţiei. I. Complecşii 1-(tiazolilazo)-2-naftolului

S-a studiat capacitatea de extracţie a complecşilor unor elemente cu 1-(tiazolilazo)-2-naftolul în benzen. Echilibrele acid-bază şi de repartiţie ale agentului de complexare s-au urmărit cu ajutorul metodei potenţiometrice şi spectrofotometrice.

S-au cercetat stabilitatea, compoziţia şi coeficienţii de repartiţie ai complecşilor 1-(tiazolilazo)-2-naftolului cu Cu^{2+} şi Zn^{2+} în comparaţie cu complecşii similari ai 1-(2-piridilazo)-2-naftolului.

Experienţele au arătat că 1-(tiazolilazo)-2-naftolul este indicat ca agent de complexare pentru extracţia unor cationi în dizolvanţi organici slab polari, în special în prezenţa agenţilor de mascare.

Navratil, O. Collection Czech. Chem. Commun., **29**, nr. 10, oct. 1964, p. 2 490–2 505.

Măsurarea dimensiunii particulelor şi importanţa ei practică pentru evaluarea calităţii coloranţilor de cadă

Se prezintă o metodă rapidă şi exactă de centrifugare pentru determinarea spectrului granulometric al coloranţilor de cadă, legat de proprietăţile şi domeniile de aplicare a acestor produse. Se arată schematic aparatura şi se descrie modul de executare a determinărilor, exemplificîndu-se pentru pigmentul de ftalocianină.

Metoda prezentată permite evaluarea stării colorantului în apă, putînd servi la controlul de fabricaţie pentru obţinerea unor produse capabile de a da suspensii apoase cu un interval granulometric definit. De asemenea, permite urmărirea influenţei unor parametri tehnologici (tipul utilajelor de măcinare, durata, viteza de măcinare, temperatura în cursul procesului) asupra granulaţiei coloranţilor şi a caracteristicilor lor tinctoriale.

Atherton, E., Cooper, A. C. şi Fox, M. R. J. Soc. Dyers and Colourists, **80**, nr. 10, oct. 1964, p. 521–526.

Oxazolocianine. II. Oxazolocarbocianine asimetrice cu radicali fenilici în nucleul oxazolic

Se obţin oxazolocarbocianine asimetrice prin încălzirea cantităţilor echimoleculare de etiltosilaţi ai 2-(2′-anilinovinil)-derivaţilor oxazolilor substituiţi corespunzător cu etiltosilaţii 2-metilbenztiazolului, chinolinei sau 1,3,3-trimetilindoleninei, trietilaminei şi anhidridei acetice în alcool absolut. Prin încălzirea cantităţilor echimoleculare de etiltosilaţi ai derivaţilor de oxazol cu dimetilaminobenzaldehidă, trietilamină şi anhidridă acetică se obţin coloranţi stirilici. Măsurători spectrofotometrice pentru determinarea bazicităţii relative a oxazolilor fenilsubstituiţi din coloranţi arată că bazicitatea lor este apropiată de cea a chinolinei.

Sîci, E. D., Belaia, J. N. şi Diadiuşa, G. G. Ukr. Him. J., **30**, nr. 10, oct. 1964, p. 1 065–1 069.

Coroziune

Alegerea materialului de construcţie pentru instalaţiile supuse la acţiunea corosivă a amestecurilor apă—hidrocarbură—acid clorhidric

Pe baza studierii mecanismului şi a cineticii de coroziune a unor metale şi aliaje în contact cu soluţii de acid clorhidric anhidre, apoase şi suprasaturate cu apă, s-au putut stabili factorii care condiţionează alegerea materia-

lului de construcţie pentru reactoarele care funcţionează în aceste medii. Factorii care influenţează în mod esenţial coroziunea sînt: conţinutul în apă, conţinutul de acid clorhidric şi temperatura. S-a stabilit că cele mai puţin corosive sînt soluţiile clorhidrice de hidrocarburi în care conţinutul de apă este mai mic de 30% din solubilitatea maximă a apei în hidrocarbură; în consecinţă, pentru evitarea coroziunii, este indicată uscarea hidrocarburii şi a acidului clorhidric. Atunci cînd se lucrează cu amestecuri anhidre de acid clorhidric — hidrocarbură, se poate folosi drept material de construcţie oţelul carbon.

Bartonicek, R. Chem. Průmysl, **14** (39), nr. 10, oct. 1964, p. 515—520.

Folosirea sulfonaţilor pentru protecţia anticorosivă a sistemelor de focare din instalaţiile de forţă

Alexandrova, L. A., Berezina, R. M., Losikov, B. V. şi Fatianov, A. D. Him. i Tehnol. Topliv i Masel, **9**, nr. 10, oct. 1964, p. 58—60.

Distrugerea chimică a betoanelor sub acţiunea esterilor organici

Pourbaix, M. Werkstoffe Korrossion, **15**, nr. 10, oct. 1964, p. 820.

Influenţa ionilor Ti^{4+} asupra comportării electrochimice şi la coroziune a titanului în soluţii de acid sulfuric

Andrejewa, W. W., Jakowlewa, E. A. Z. Physik. Chem. Leipzig, **226**, nr. 3/4, sept. 1964, p. 232—256.

Agenţi activi de suprafaţă

Materii prime pentru agenţi tensioactivi biologic degradabili

Se fac o serie de consideraţii asupra detergenţilor pe bază de tetrapropilenbenzensulfonat şi alchil-sulfaţi secundari, care sînt degradaţi rapid în instalaţiile de epurare a apei sub influenţa bacteriilor existente, evitîndu-se astfel impurificarea apei (teerpol, gardinol, mersolat). Cercetări efectuate au dus la înlocuirea parţială a tetrapropilenei prin cerurile parafinice care rezultă din prelucrarea ţiţeiului. Prin cracare termică se pot obţine amestecuri de olefine cu catene variind între C_2 şi C_{20}. Alchilbenzensulfonaţii obţinuţi pe baza lor (de tipul dobane) sînt biologic mult mai rapid degradabili decît tetrapropilenbenzensulfonaţii. În încheiere se discută mecanismul de degradare biologică a agenţilor de suprafaţă anionici.

Marti, B. şi Barnes, W. V. Seifen — Ölee — Fette — Wachse, **90**, nr. 21, oct. 1964, p. 719—723.

Agenţii activi de suprafaţă — comportarea şi utilizarea lor industrială

Proprietăţile fizice manifestate de substanţe superficial active în soluţii apoase, adică tensiunea superficială, tensiunea interfacială, concentraţia micelară critică, numărul de agregare a micelelor etc., depind de compoziţia şi structura moleculei acestor substanţe atît în întregime cît şi în parte. În articol se arată modul în care compoziţia moleculară afectează proprietăţile fundamentale care definesc activitatea superficială şi importanţa dezvoltării teoretice şi empirice a acestor substanţe pentru progresul tehnologiei agenţilor activi de suprafaţă. Sînt date o serie de exemple specifice de aplicaţii industriale, mai ales în cazul agenţilor de spumare şi antispumare.

Schwarz, E. G. şi Reid, W. G. Ind. Eng. Chem. (Intern. Edition), **56**, nr. 9, sept. 1964, p. 26—31.

Răşini sintetice

Influenţa dispersiei componentei organometalice a catalizatorului asupra polimerizării etilenei

Se indică rezultatele cercetărilor cu privire la influenţa gradului de dispersie a componentei organometalice a catalizatorului mixt asupra polimerizării etilenei şi proprietăţilor polimerului obţinut. Dispersii diferite ale acestei componente (C_2H_5Li) au fost obţinute prin descompunerea brombenzenului şi alchillitiului în diferite medii. Aprecierea gradului de dispersie s-a făcut pe bază de determinări microscopice şi prin compararea spectrelor IR.

Viteza de absorbţie a etilenei şi randamentul în polimer sînt în legătură directă cu gradul de dispersie al compusului organometalic, pe cînd proprietăţile mecanice ale polietilenei obţinute pe această cale nu depind de acest parametru. O influenţă majoră asupra acestor proprietăţi o are însă compoziţia chimică a catalizatorului.

Paleev, O. A., Koceşkov, K. A., Karghin, V. A., Sogolova, T. I. şi Bicikova, V. F. Vîsokomolekul Soedin., **6**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 1 955—1 958.

Studiul reacţiei polietilenei cu sulf în prezenţă de mercaptobenztiazol şi oxid de zinc

Se ştie că mercaptobenztiazolul accelerează toate procesele principale care au loc în cazul reacţiei polietilenei cu sulful: adiţia acestui element, degajarea de hidrogen sulfurat şi formarea de legături transversale. În lucrare sînt redate rezultatele obţinute la studiul cinetic al proceselor care au loc în cazul reacţiei polietilenei cu sulf în prezenţă de oxid de zinc ca atare sau în combinaţie cu acid stearic, mercaptobenztiazol şi sarea lui de zinc.

Oxidul de zinc, fără alţi aditivi, nu reacţionează cu sulful sau hidrogenul sulfurat pînă la 230°C. În schimb, în prezenţa acidului stearic se formează sulfura de zinc în faza iniţială a procesului, iar sulful rezidual reacţionează cu polietilena pe calea obişnuită.

În cazul unui amestec de polietilenă, sulf, mercaptobenztiazol şi oxid de zinc reacţiile care au loc la 220°C diferă după raportul cantitativ dintre oxidul de zinc şi mercaptobenztiazolul. În cazul unui conţinut de oxid de zinc sub cel necesar transformării mercaptobenztiazolului în sarea lui de zinc, ZnO nu are o influenţă sensibilă asupra reacţiilor din sistem. Numai în cazul unui exces de ZnO cresc eficacitatea şi viteza reacţiilor, cît şi procesul de structurare a polimerului.

Donţov, A. A., Nikanorenkova, A. V. şi Dogadkin, B. A. Vîsokomolekul Soedin., **6**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 2 023—2 029.

Influenţa unor adaosuri de hidrocarburi saturate asupra polimerizării radiochimice a etilenei

În vederea obţinerii unui produs macromolecular cu proprietăţi fizico-mecanice bune, dar totuşi solubil, s-a supus etilena procesului de polimerizare sub influenţa radiaţiilor gamma (^{60}Co) în prezenţa unor adaosuri de hidrocarburi saturate, ca heptan, hexan, ciclohexan, care au rolul de a participa cu radicalii polimeri la reacţii de transfer de lanţ.

Rezultatele obţinute au arătat că la polimerizarea radiochimică a etilenei în prezenţă de 9—10% heptan, la o presiune totală de 400 at (presiunea parţială a etilenei fiind de 260—270 at), se pot obţine polimeri cu proprietăţi fizico-mecanice foarte bune, iar viteza procesului de polimerizare creşte sensibil.

În modul acesta se confirmă faptul că în prezenţa unor adaosuri mici de hidrocarburi saturate au loc reacţii de transfer de lanţ care duc la ruperea lanţurilor macromoleculare şi la o scădere a gradului de structurare a polimerului.

Gromov, V. F., Homikovski, P. M. şi Abkin, A. D. Plasticeskie Massî, nr. 11, noemb. 1964, p. 13—14.

Copolimerizarea acrilonitrilului cu alilsulfonaţi

La copolimerizarea acrilonitrilului cu alilsulfonat de sodiu, un rol important îl are natura mediului de reacţie. În medii organice, în special în dimetilformamidă, tendinţa de alternare este mai mare decît în medii apoase acide, dar alilsulfonatul de sodiu este puţin solubil. Copolimerizarea omogenă în mediu apos decurge diferit faţă de cea în mediu organic. Metalilsulfonatul de sodiu este mai reactiv la copolimerizarea cu acrilonitril. Procentul de alil — şi metalilsulfonat în polimer este mai ridicat la copolimerizarea ternară cu acetat de vinil ca a treia componentă decît în cazul sistemului binar. Copolimerizarea cu acrilaţi nu modifică procentajul de sulfonaţi.

Gröbe, V., Reichert, H. şi Makschin, W. Faserforsch. Textiltech., **15**, nr. 10, 1964, p. 463—471.

Substanţe fitofarmaceutice

Ratindanul

Recent s-au elaborat două noi produse pentru combaterea rozătoarelor în zootehnie şi uzul casnic: ratindan-1 (difenilacetilindandiona-1,3) şi ratindan-2 (2-feniltolilacetilindandiona-1,3). Preparatele atractante se aplică sub formă umedă şi uscată.

Se prezintă o serie de caracteristici fizico-chimice, toxicologice şi farmacologice ale celor două preparate. Ele au o puternică acţiune anticoagulantă, provocînd moartea dăunătorilor prin hemoragii interne intense. Studiul toxicologic a arătat că preparatele prezintă o toxicitate redusă pentru vite şi păsări, dar sînt extrem de toxice pentru animale de casă (pisici, cîini). Un element important pentru practică este lipsa de toxicitate a preparatului pentru animalele care se hrănesc cu rozătoarele otrăvite.

Falkenstein, B. I. şi Egorova, L. V. Zascita Rast. ot Vreditelei i Boleznei, **9**, nr. 10, oct. 1964, p. 33–34.

1,2-propilendiamina şi 1,2-butilendiamina prin aminarea dicloralcanilor respectivi. Utilizarea lor în domeniul fungicidelor pe bază de *bis*-ditiocarbamaţi

S-a studiat aminarea 1,2-diclorpropanului la 1,2-propilendiamină şi a 1,2-diclorbutanului la 1,2-butilendiamină, urmărindu-se influenţa asupra desfăşurării reacţiei a următorilor parametri: *1)* concentraţia soluţiei apoase de amoniac; *2)* raportul molar amoniac: 1,2-dicloralcan; *3)* temperatura de lucru; *4)* timpul de reacţie.

În afară de produsele primare ale reacţiei (1,2-propilendiamina, respectiv 1,2-butilendiamina), în cursul reacţiei mai rezultă poliamine şi monocloralchene, în cantităţi dependente de condiţiile de lucru.

În condiţiile optime de lucru s-au realizat randamente de 57,8% în 1,2-propilendiamină şi de 71–72% în amine totale (în raport cu 1,2-diclorpropanul), respectiv de 71% în 1,2-butilendiamină şi de 80% în amine totale (în raport cu 1,2-diclorbutanul).

Cercetîndu-se utilizarea celor două diamine (ale căror grupe – NH_2 se găsesc în poziţia $\alpha-\beta$) în domeniul fungicidelor, s-a constatat că produsele obţinute pe bază de ditiocarbamaţi prezintă acţiune fungicidă net superioară aceleia a produselor obţinute din diamine cu acelaşi număr de atomi de carbon în catena alifatică, însă cu grupele $-NH_2$ în poziţia $\alpha-\omega$.

Mugno, M. şi *Bornengo, M.* Chim. Ind. (Milano), **46**, nr. 9, sept. 1964, p. 1 037–1 041.

Pulberea umectabilă de clorofos

Pulberea umectabilă de clorofos cu un conţinut de 80% substanţă activă se utilizează în special ca insecticid de contact şi de ingestie. Ea este puţin toxică pentru animale cu sînge cald, iar în dozele recomandate (0,1–0,4%) nu este fitotoxică pentru culturile tratate.

Preparatul sub formă de suspensii apoase a fost experimentat cu succes în combatarea unor insecte dăunătoare în culturile de cereale, legume, tutun, în livezile de pomi fructiferi.

El se aplică atît din avion (25 l de suspensie/ha) cît şi cu maşini de stropit terestre (200–400 l/ha). Se recomandă ca tratamentul culturilor cerealiere să fie aplicat cu minimum 20 de zile înainte de recoltare.

Froliakin, I. A. Zaşcita Rast. ot Vreditelei i Boleznei, **9**, nr. 9, sept. 1964, p. 31.

Metode de cercetare a preparatelor pesticide

Se trec în revistă principalele caracteristici fizico-chimice care se iau în considerare atît la fabricarea preparatelor pesticide cît şi la recepţia lor.

În domeniul pulberilor umectabile prezintă o deosebită importanţă capacitatea de umectare, omogenitatea, gradul de dispersie, stabilitatea la depozitare şi stabilitatea suspensiilor apoase. La emulsii se examinează problema stabilităţii concentratelor emulsionabile la temperaturi ridicate şi scăzute, punctul de inflamabilitate, viscozitatea şi *p*H-ul.

În cazul pulberilor de prăfuit se prevede determinarea gradului de dispersie şi a fluidităţii lor. Ingredienţilor inerţi li se cer un grad de dispersie şi o greutate volumetrică mari, abrazivitate redusă şi compatibilitate cu substanţa activă.

Bezuglii, S. F., şi *Tropin, V. P.* J. Vses. Him. Obşcestva im. D. I. Mendeleeva, **9**, nr. 5, sept.-oct. 1964, p. 546–554.

Noi preparate pentru protecţia chimică a bumbacului

Se prezintă o serie de preparate noi pentru combaterea dăunătorilor în culturile de bumbac. Dintre acestea se menţionează în mod deosebit insecticidul sistemic metilmercaptofos (metilsistox), avînd o toxicitate mai redusă pentru oameni şi animale cu sînge cald decît mercaptofosul (sistoxul) şi o toxicitate sistematică remanentă mare pentru păianjenul roşu şi diferite specii de afide. Pentru combaterea dăunătorilor din sol se foloseşte aldrinul (pulbere umectabilă 50%), care dă rezultate bune şi ca agent de tratare a seminţelor. Un înlocuitor promiţător al DDT sub aspectul toxicităţii mai reduse, în combaterea dăunătorilor bumbacului, îl constituie sevinul, care are o acţiune remanentă apreciabilă.

Pentru îndepărtarea frunzelor bumbacului înainte de recoltare se utilizează cu succes în condiţii de cîmp defoliantul folex (tributiltritiofosfit), aplicat sub formă de emulsii apoase.

Koiaeva, K. I. Zascita Rast. ot Vreditelei i Boleznei, **9**, nr. 10, oct. 1964, p. 34–35.

Fracţiuni petroliere ca dizolvanţi pentru DDT

S-a cercetat solubilitatea DDT într-o serie de fracţiuni petroliere aromatice folosite pentru prepararea concentratelor emulsionabile de pesticide, urmărindu-se atît dizolvanţii cu puncte de fierbere scăzute, de tipul alchilbenzenului, cît şi cei cu puncte de fierbere ridicate (dizolvanţi aromatici cu nuclee condensate de tipul naftalinei, tetralinei etc.).

Cercetările efectuate au arătat că solubilitatea DDT este determinată de conţinutul total de hidrocarburi în aromatice, masa moleculară şi structura dizolvanţilor aromatici. Astfel, solubilitatea DDT scade cu creşterea masei moleculare a alchilbenzenilor. La masă moleculară identică, izomerii cu dispoziţie orto a grupelor alchilice substituite prezintă o solubilitate maximă pentru DDT. Se fac unele consideraţii asupra aplicării parametrului de solubilitate la alte insecticide.

Thomas, A. M. jr. J. Agr. Food Chem., **12**, nr. 5, sept.-oct. 1964, p. 442–447.

Chimie biologică

Declanşarea reacţiilor Fenton de către compuşii citotoxici ai metilhidrazinei

Cercetările efectuate cu ajutorul ultracentrifugii au demonstrat că derivaţii citotoxici ai metilhidrazinei de tipul 1-metil-2-benzilhidrazinei scindează acizii nucleici într-o proporţie mult mai mare decît apa oxigenată adăugată într-o soluţie cu conţinut de ioni de fier. S-a arătat de asemenea că aceşti derivaţi intensifică acţiunea apei oxigenate asupra dezoxiribozei.

S-a ajuns la concluzia că derivaţii citotoxici ai metilhidrazinei generează nu numai H_2O_2, ci favorizează şi reacţia acesteia cu compuşii organici. Acest efect este atribuit iniţierii reacţiilor în lanţ, tip Fenton, de către aceşti compuşi sau de către radicalii liberi formaţi în cursul autooxidării lor. Nu s-a putut stabili o relaţie între rezultatele experimentale şi activitatea biologică a derivaţilor metilhidrazinei.

Berneis, K., Kofler, M. şi Bollag, W. Helv. Chim. Acta, **47**, nr. 7, oct. 1964, p. 1 903–1 911.

Componenţii acizilor nucleici şi analogii lor. II. Sinteza derivaţilor 1-glicozilici ai 5-azauracilului şi 5-azacitozinei

Se descrie o metodă de preparare a derivaţiilor 1-glicozilici ai 5-azauracilului şi 5-azacitozinei, pornind de la izocianaţii peracetilglicozilici. 2-Metilizoureea se adiţionează la aceşti izocianaţi dînd 1-peracetilglicozil-4-metilizobiureţii, care se condensează cu ortoformiat de etil, formînd 1-peracetilglicozil-4-metoxi-2-oxo-1,2-dihidro-1,3,5-triazine. Dezacetilarea şi demetilarea

acestor compuşi duc la formarea 1-glicozil-5-azauracililor, iar prin dezacetilare, urmată de aminare, se obţin 1-glicozil-5-azacitozinele respective. Prin metoda descrisă s-au preparat derivaţii glucopiranozilici şi ribofuranozilici ai 5-azauracilului şi 5-azacitozinei.

Piskala, A. şi Šorm, F. Collection Czech. Chem. Comunn., **29**, nr. 9, sept. 1964, p. 2 060–2 076.

Despre proteine. XC. Scindarea peptică şi triptică a catenei B a insulinei oxidate

Keil, B. şi Keilova, H. Collection Czech. Chem. Commun., **29**, nr. 9, sept. 1964, p. 2 206–2 215.

Chimia acizilor nucleici

Kocetkov, N. K., Vestn. Akad. Nauk SSSR, **34**, nr. 10, oct. 1964, p. 43–49.

Progrese în chimia fermenţilor

Braunstein, A. E. Vestn. Akad. Nauk SSSR, **34**, nr. 10, oct. 1964, p. 50–59.

Chimie analitică

O metodă rapidă de dozare a acizilor liberi în prezenţa manganului

Dozarea acizilor liberi în prezenţa ionilor metalici hidrolizabili prezintă o serie de dificultăţi legate în special de precizarea punctului de echivalenţă.

Se descrie o metodă rapidă de dozare a H_2SO_4, HCl şi HNO_3 în prezenţa cantităţilor mari de mangan în soluţie. Prin adăugarea a 2–3 picături de apă oxigenată în soluţia analizată se realizează o inhibiţie a ionilor de mangan şi se pot folosi indicatori cu punct de viraj în domeniul acid. Punctul de echivalenţă se poate determina la fel de precis ca şi în cazul titrării acizilor puri. Se descrie modul de lucru în cazul dozării celor trei acizi de concentraţii variabile (0,125, 0,25, 0,5 şi 1 *n*), în prezenţa unor cantităţi diferite de ioni de mangan şi se indică rezultatele obţinute.

Dimitrova, L., Nenov, I. şi Mireva, S. C.R. Acad. Bulg. Sci., **17**, nr. 9, sept. 1964, p. 837–840.

Determinarea purităţii cianurii de alil prin cromatografie de gaze

Cianura de alil obţinută din clorura de alil şi cianură cuproasă în prezenţă de apă (pentru temperarea reacţiei) a fost analizată cromatografic, identificîndu-se o serie de produse secundare, ca alcoolul alilic şi nitrilii acizilor crotonic şi izocrotonic şi nitrilul acidului β-hidroxibutiric.

Autorii propun schema acestei reacţii care explică apariţia acestor produşi.

Prin efectuarea reacţiei în mediu anhidru şi în prezenţa unor cantităţi mici de sulfat de cupru, care asigură o valoare constantă scăzută a *p*H, anihilîndu-se astfel reacţia de formare a nitrililor acizilor crotonici, se obţine un produs cu o puritate de 99,5%. Coloana de separare a cromatografului are o lungime de 200 cm, suportul fiind porolita (0,2–0,3 mm), iar faza staţionară dioctilftalatul. Temperatura de lucru este de 95°C, iar eluantul, hidrogen.

*** Z. Chem., **4**, nr. 10, oct. 1964, p. 391–393.

Dezvoltarea industrială a folosirii analizei prin activare

Analiza prin activare, folosită în general pentru determinarea urmelor de substanţe, poate fi aplicată şi pentru determinarea unor cantităţi mari. Se analizează problemele tehnice legate de analiza de activare cu neutroni (fluxul de neutroni, timpul de iradiere, reacţiile nucleare, operaţiile prealabile spectrometrării, spectrometria radiaţiilor) şi se arată care sînt mijloacele tehnice necesare de care trebuie să dispună un laborator industrial pentru a putea folosi analiza prin activare.

Robin, G. şi Vidal, J. P. Enérgie Nucl., **6** nr. 6, sept.-oct., 1964, p. 365–370.

Determinarea polarografică a impurităţilor în concentratele de indiu

A fost pusă la punct o metodă polarografică pentru determinarea impurităţilor de Cu, Pb, Cd, Tl şi Te în concentratele de indiu şi alte materii prime ce conţin indiu. Telurul se separă prin extracţie cu HBr, iar celelalte elemente se determină polarografic folosind un reactiv de complexare — trietilentetraamina — *N*,*N*′, *N*″,*N*‴,*N*⁗ a acidului hexaacetic. Noua metodă reduce timpul de lucru şi permite obţinerea unor rezultate de precizie satisfăcătoare.

Kopaniţa, M., Konrady, G. şi Pršibil, R., Zavodsk. Lab., **30**, nr. 10, 1964, p. 1 181–1 183.

Dozarea H_2S în gaze naturale

Se descrie o metodă pentru dozarea hidrogenului sulfurat în gaze naturale conţinînd pînă la 0,7 g H_2S la 100 m³. Metoda constă în barbotarea unei probe măsurate de gaz printr-o soluţie 2% de acetat de zinc. Soluţiei i se adaugă *N*,*N*-dimetil-*p*-fenilendiamină şi clorură ferică, ce reacţionează cu sulfura de zinc, formînd albastru de metilen. Conţinutul în albastru de metilen se dozează prin măsurarea transmitanţei optice a soluţiei la o lungime de undă specificată (745 mμ) sau într-un domeniu de lungimi de undă (620–750 mμ), în comparaţie cu o soluţie-etalon. Metoda a fost extinsă la determinarea sulfului total pînă la 2,3 g/100 m³, trecînd proba de gaz cu hidrogen peste plasă de platină la 900°C şi absorbind gazul aşa cum este descris mai sus.

Mason, D. M. Petr. Refiner, **43**, nr. 10, oct. 1964, p. 145–150.

Spectrele IR ale compuşilor zirconiului şi hafniului cu cîţiva complexoni în soluţie

Se descriu spectrele de absorbţie în IR ale zirconiului şi hafniului cu următorii complexoni: acid iminodiacetic, acid nitrilotriacetic, acid etilendiaminotetraacetic şi acid dietilentriaminopentaacetic în apă grea, la diverse *p*H. În sistemele oxiclorură de zirconiu (hafniu)-complexon-D_2O, la *p*H = 2,0–2,8, apar două tipuri de complecşi. Primul, caracterizat prin absorbţia la 1 710–1 705 cm^{-1}, corespunde formării de legături de hidrogen. Al doilea tip, cu absorbţie la 1 480–1 460 cm^{-1}, corespunde fixării de proton la atomul de azot.

Kariakin, A. V., Lapiţki, A. V., Pankratova, L. N. şi Petrov, A. V. J. Strukt. Him., **5**, nr. 5, oct. 1964, p. 702–706.

Analiza cromatografică prin cromatografie de gaze şi separarea izomerilor liniari ai hidrocarburilor halogenate

Separarea cantitativă a izomerilor monocloruraţi sau bromuraţi ai *n*-heptanului, *n*-octanului şi *n*-decanului a fost realizată pe o coloană capilară (diametrul 0,5 mm, lungimea 200 m) cu Ucon LB-550 X-Golay, cu heliu drept gaz purtător. Coloana şi detectorul au lucrat la 70–120°C, iar vaporizatorul la 170 – 232°C, după amestecul de separat. Se dau timpii de retenţie şi factorii de separare.

Bendel, E., Metzow, W. şi Li-Hoan Kung. Angew. Chem., **76**, nr. 21, noiemb. 1964, p. 890.

Determinarea rapidă a hidrocarburilor normale cu uree

Metoda propusă pentru determinarea hidrocarburilor normale din produse petroliere se bazează pe proprietatea ureei de a reacţiona, practic cantitativ, la temperatura camerei şi în condiţii adecvate, cu *n*-alcani conţinuţi în motorine şi petroluri comerciale. În esenţă, metoda constă în agitarea unui volum anumit de soluţie de uree, de concentraţie cunoscută, cu o cantitate mică, cunoscută, de substanţă analizată şi calcularea cantităţii de uree, respectiv de hidrocarburi normale, din schimbarea concentraţiei soluţiei de uree, cauzate de formarea unui aduct. Modificarea concentraţiei soluţiei de uree se stabileşte prin măsurarea indicelui de refracţie.

Pentru determinări se foloseşte o soluţie de uree în apă-metanol, pentru înlăturarea miscibilităţii soluţiei de uree cu distilatele de uleiuri minerale cercetate.

Cantităţile de hidrocarburi normale au fost calculate pe baza raportului molar uree-hidrocarbură normală cunoscut din literatură, ţinînd seamă de masa moleculară medie a substanţei cercetate. S-a stabilit că compoziţia aductului astfel calculată corespunde chiar în cazul probelor de petrol.

La motorine şi petroluri comerciale cu 15–40% hidrocarburi normale, eroarea absolută a determinărilor este de 0,5–2,0%. Durata necesară unei analize este de

45—50 min. Aceasta arată că metoda propusă este mai exactă şi mai rapidă decît metoda indicată în literatura de specialitate pentru determinarea hidrocarburilor normale cu ajutorul ureei.

Orszag, I. şi Bathory, J. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **40**, nr. 4, 1964, p. 367—378.

Determinarea antioxidanţilor în cauciucul sintetic prin cromatografie de gaze

2,6-Di-*terţ*.-butil-4-metilfenol şi fenil-2-naftilamina, folosiţi ca antioxidanţi la fabricarea cauciucului sintetic, pot fi determinaţi, prin cromatografie de gaze, în latex sau cauciuc solid nevulcanizat. Prin folosirea unui detector suficient de sensibil s-a renunţat la obişnuita concentrare a soluţiei de extract de cauciuc, înainte de injectare în coloana cromatografică. S-a reuşit chiar să se evite extracţia cauciucului, dizolvînd acesta într-un dizolvant organic (cloroform, toluenalcool). Soluţia de cauciuc (sau chiar latexul) se injectează apoi direct în coloană cromatografică.

Prin folosirea unui detector de ionizare, metoda descrisă pentru determinarea stabilizatorilor prin cromatografie de gaze se caracterizează prin simplitate şi rapiditate. Reproductibilitatea rezultatelor cantitative este bună pentru analize de control de producţie. Metoda a fost aplicată din 1963 pentru determinarea conţinutului de ionol şi de PBN în cauciuc şi latex. Se prevede aplicarea ei şi la determinarea altor antioxidanţi.

Heft, C. şi Bochmann, D. Plaste Kautschuk, **11**, nr. 10, oct. 1964, p. 624—627.

Minimul de informaţie suficient pentru identificarea substanţelor organice individuale prin coincidenţa liniilor lor de spectre de masă

Talroze, V. L., Raznikov, V. V. şi Tanţîrev, G. D. Dokl. Akad. Nauk SSSR, **159**, nr. 1, noiemb. 1964, p. 182—185.

Determinarea spectrofotometrică a acidului silicic în soluţii diluate

Garret, H. E. şi Walker, J. Analyst, **89**, nr. 1 063, oct. 1964, p. 642—650.

Analiza fazică a compuşilor seleniului în şlamurile din producţia acidului sulfuric.

Erdenbaieva, M. I. şi Usenova, Z. M. Zavodsk. Lab., **30**, nr. 10, 1964, p. 1 190—1 192.

Cercetări colorimetrice. VII. Dozarea fotometrică a cromului trivalent cu cromazurol S

Malat, M. şi Hrachovcová, M. Collection Czech. Chem. Commun. **23**, nr. 10, oct. 1964, p. 2 484—2 489.

Determinarea microcantităţilor de arsen în soluţii alcaline

În soluţii alcaline arsenul se găseşte numai în forma pentavalentă, deoarece sărurile de arsen se oxidează repede în mediu alcalin. Metodele cele mai selective şi mai sensibile pentru determinarea arsenului se bazează pe trecerea acestuia în hidrogen arseniat. În mediu alcalin, însă, arsenul practic nu se reduce pînă la hidrogen arseniat. Noua metodă înlătură acest inconvenient. Ea se bazează pe reducerea prealabilă a As^{5+} pînă la As^{3+} cu săruri de crom bivalent, reducerea electrolitică a As^{3+} pînă la hidrogen arseniat şi dozarea acestuia cu azotat de argint (urmată de developare fotografică) sau cu bromură mercurică. Metoda permite determinarea a 0,1 μ de As^{5+} în 25 ml soluţie. Durata determinării este de aproximativ o oră şi jumătate.

Babko, A. K., Philipenko, A. T. şi Rozenfeld, A. L. Ţvetn. Metal., **30**, nr. 9, sept. 1964, p. 1 060—1 061.

Separarea şi identificarea tetraclorurii de carbon şi a altor hidrocarburi halogenate din amestecurile cu mai mulţi componenţi

Se prezintă o metodă de cromatografie de gaze pentru separarea şi identificarea tetraclorurii de carbon şi a altor derivaţi halogenaţi ai hidrocarburilor în diferite preparate tehnice (adezivi, compoziţii de degresare, extinctoare, dizolvanţi pentru cerneluri, vopsele, lacuri, compoziţii abrazive etc.). S-a studiat comportarea cromatografică a amestecului de tetraclorură de carbon, tricloretilenă, 1,2-dicloretan, clorură de metilen şi cloroform pe trei coloane umplute cu Chromosorb P. Coloanele au funcţionat în regim izotermic, iar pentru compuşii cu puncte de fierbere mai ridicate, care determină timpi de retenţie excesiv de mari, s-a aplicat o programare parţială a regimului de temperatură.

Shuman, H. J. Assoc. Offic. Agr. Chemists, **47**, nr. 4. aug, 1964, p. 607—611.

Metode pentru identificarea de stabilizatori — salicilatul de fenil şi benzoatul de rezorcină

Se descriu procedeele de analiză cromatografică (în strat subţire şi în fază gazoasă) pentru salicilatul de fenil şi benzoatul de rezorcină care sînt folosiţi ca stabilizatori în industria materialelor plastice.

După extracţie din materiale plastice, stabilizatorii sînt trecuţi în soluţie benzenică sau eterică şi supuşi analizei prin cromatografie în strat subţire, pe silicagel G, folosind ca eluant diclormetan sau un amestec de eter diizopropilic şi eter de petrol în raport 70:30.

O identificare a celor doi stabilizatori poate fi realizată relativ rapid prin cromatografie de gaze directă, sau, mai bine, prin analiza cromatografică de gaze indirectă după reesterificare. Prin reesterificare rezultă din fiecare stabilizator două produse de reacţie volatile, care pot fi apoi uşor identificaţi prin cromatografie de gaze.

Wandel, M. şi Tengler, H. Fette, Seifen, Anstrichmittel, **66**, nr. 10, oct. 1964, p. 815—818.

Determinarea colorimetrică a cantităţilor extrem de mici de iodură şi iodat din apa de mare cu ajutorul efectelor lor catalitice

S-a cercetat determinarea colorimetrică a ultramicrocantităţilor de iod, sub formă de iodură şi de iodat, din apa de mare pe baza efectului catalitic al iodului asupra reacţiei de culoare a tiocianatului feric.

După stabilirea clorinităţii apei de mare şi diluaţia probei de zece ori (pentru ca conţinutul în clor să fie de 2 000 p.p.m.) se determină mai întîi conţinutul total de iod din apă. În acest scop, o probă diluată de apă de mare este tratată cu o soluţie de azotit de sodiu şi o soluţie de tiocianat de sodiu. Pentru iniţierea reacţiei se adaugă o soluţie de sulfat feriamoniacal. Absorbţia soluţiei este măsurată la 460 mμ.

Pentru determinarea iodatului în prezenţa iodurii, la o probă de apă, de mare diluată, tratată cu soluţie de azotit de sodiu şi o soluţie azotică de sulfat feriamoniacal, se mai adaugă tetraclorură de carbon. După îndepărtarea iodului pus în libertate, se tratează stratul apos, care conţine cantitativ iodatul, cu o soluţie de tiocianat feric şi se citeşte absorbţia.

Diferenţa dintre iodul total şi iodul din iodat reprezintă iodul din iodură.

Metoda este rapidă şi exactă. Prezintă şi avantajul că necesită cantităţi foarte mici de apă de mare (2 ml).

Yonehara, N. Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, nr. 8, aug. 1964, p. 1 101—1 107.

Determinarea oxigenului dizolvat prin metoda Winkler şi solubilitatea oxigenului în apă pură şi în apă de mare

Valorile solubilităţii oxigenului în apă obţinute prin modificări uzuale ale metodei Winkler (adăugare de soluţie de sulfat de mangan şi reactiv de iodură alcalină, adăugare de acid sulfuric concentrat şi retitrarea amperometrică a unui exces de soluţie de tiosulfat 0,00025 *n*, în prezenţa iodurii de potasiu şi acidului sulfuric) sînt prea joase, datorită pierderilor în iod prin volatilizare. Se descrie o metodă bazată pe folosirea reactivului Pomeroy-Kirschman (soluţie NaOH-NaJ) şi pe o tehnică specială. Interferenţa ionului azotit şi a ionului feric se elimină prin adăugarea de azoturâ de sodiu 60—230 p.p.m. şi acidulare cu acid fosforic în loc de acid sulfuric. Se dau valorile solubilităţii oxigenului în apă pură, determinate prin această metodă, — ele variază de la 14,63 p.p.m. la 0°C la 6,47 p.p.m. la 40°C la 760 mm —, şi valorile ΔC_S — schimbarea în solubilitate pentru $1‰$ schimbarea în salinitate.

Montgomery, H. A. C., Thom, N. S. şi Cockburn, *A.* J. appl. Chem. **14**, nr. 7, iul. 1964, p. 280—296.

Precipitarea cu tiocianat de mercur folosită drept metodă de detectare a diferitelor metale

S-au cercetat metodele de detectare a unor metale (Zn, Cu, Co, Cd, Ni, Fe, Bi, Hg, Pb) prin coprecipitarea cu tiocianat de mercur, urmată de separarea precipitatului, după care se efectuează reacţii specifice pentru fiecare cation în parte. Se indică unele metode macro- şi microanalitice folosind coprecipitarea cu tiocianat de mercur. Metoda este deosebit de indicată pentru identificarea urmelor de Zn, Cu şi Co.

Cyganski, A. şi Czakis—Sulikowska, M. Rudy Metale Niezelazne, 9, nr. 8, aug. 1964, p. 445—448.

Submicrometode pentru analiza unor substanţe organice

Se prezintă noi submicrometode pentru analiza elementară şi determinări de grupe funcţionale la substanţe organice în cantităţi de 30—50 μg. Sînt descrise, mai ales, dispozitivele speciale şi aparatura necesară, şi anume balanţa, dispozitivul de titrare şi flaconul de combustie, celelalte instrumente necesare fiind cele uzuale (spectrometrul, spectrometrul de absorbţie atomică dispozitive de titrare fotometrică şi fotometrul în flacără, precum şi obişnuitele aparate pentru măsurarea conductibilităţii termice).

Noile submicrometode sînt adecvate mai ales în biochimie şi chimia substanţelor naturale.

Belcher, R. Chem. Ing. Tech., **36**, nr. 10, oct. 1964, p. 993—997.

Metodă rapidă pentru analiza cromatografică completă a gazului de cracare

Se descrie o metodă cromatografică rapidă pentru analiza gazelor de cracare cu conţinut de hidrocarburi $C_i - C_4$ şi gaze anorganice (H_2, O_2, N_2, CO, CO_2 şi H_2S). Durata unei analize complete este de 35 min.

Metoda comportă instalarea unei baterii de coloane de repartiţie şi adsorbţie, care lucrează la temperatura ambiantă. Componenţii cu timpi de retenţie lungi (C_5 şi hidrocarburi acetilenice) se pot determina prin inversarea fluxului de gaz purtător (heliu).

Procedeul analitic, pus la punct pentru un gaz de cracare predominant olefinic, este aplicabil, însă, şi la determinarea gazelor de rafinărie, a gazului metan, a gazului de iluminat, a gazelor de rafinărie lichefiate, a gazului de generator, precum şi a compuşilor de combustie.

Cerrone, M., Piatii, U. şi Rio, A. Chim. Ind. (Milano) **46**, sept. 1964, p. 1 054—1 063.

Dozarea spectrofotometrică a diferitelor metale cu formaldoximă

Formaldoxima formează complecşi intens coloraţi ($\varepsilon = 4\ 000—18\ 000$) cu manganul, ceriul, vanadiul, nichelul şi fierul în mediu alcalin. Pe baza studiului mecanismelor de reacţie şi al condiţiilor optime de formare a complecşilor s-au pus la punct noi metode spectrofotometrice pentru dozarea ceriului şi fierului şi s-au perfecţionat metodele existente pentru dozarea manganului, nichelului şi vanadiului.

Metodele propuse permit dozarea ceriului în prezenţa celorlalte lantanide şi a toriului şi sînt extrem de sensibile. Folosirea formaldoximei în cazul Mn, Ce şi V este deosebit de indicată; în analiza urmelor, metodele respective sînt specifice.

Marczenko, Z. Anal. Chim. Acta, **31**, nr. 3, sept. 1964, p. 224—232.

Analiza de oxigen din minereuri şi oxizi

Sharma, T. şi Clayton, R. N. Anal. Chem., **36**, nr. 10, sept. 1964, p. 2 001—2 003.

Titrarea amperometrică a potasiului în silvinite

Teodorovici, I. L. Ţvetn. Metal., **30**, nr. 9, sept. 1964, p. 1 062—1 064.

Determinarea culometrică a coloranţilor azoici

Cikrîzova, E. C. şi Podolenko, A. A. Zavodsk. Lab., **30**, nr. 7, iulie 1964, p. 791—793.

Determinarea oxigenului şi oxidului de carbon ca microimpurităţi în propenă

Mirzainov, V. S. şi Berezkin, V. G. Neftehimiia, **4**, nr. 4, aug. 1964, p. 641—644.

O metodă Kjeldahl pentru dozarea azotului fără distilare, bazată pe precipitarea ca tetrafenilborat

Crane, F. E. jr. şi Smith, E. A. Anal. Chim. Acta, **31**, nr. 3, sept. 1964. p. 258—267.

Materiale plastice

Punctul de limpezire, un nou parametru pentru caracterizarea răşinilor epoxidice

Constatîndu-se că răşinile epoxidice de diferite mase moleculare se deosebesc în privinţa compatibilităţii lor faţă de o serie de substanţe indiferent adecvate, s-a ales drept măsură a compatibilităţii temperatura la care un amestec de răşină epoxidică cu o substanţă adecvată, şi anume esterul metilic al acidului lauric, dă o soluţie limpede. Această temperatură, denumită punctul de limpezire, este un nou parametru pentru caracterizarea răşinilor epoxidice. El poate fi folosit pentru determinarea echivalentului de esterificare a răşinilor epoxidice, precum şi pentru controlul obţinerii răşinilor epoxidice cu masă moleculară mai mare din răşini epoxidice cu masă moleculară mai mică şi bisfenol A.

Sînt explicate proceselor care au loc la determinarea punctului de claritate.

Schrötter, E. şi Kahnes, J. Plaste Kautschuk, **11**, nr. 9, sept. 1964, p. 553—555.

Influenţa structurii moleculare a poliesterilor nesaturaţi asupra proprietăţilor materialelor fabricate pe baza lor

O analiză aprofundată a influenţei structurii moleculare a unor poliesteri nesaturaţi asupra proprietăţilor lor a arătat că pornind de la aceleaşi materii prime (monomeri), ca de exemplu acidul fumaric, sau acidul maleic şi glicoli, luaţi într-un raport molar identic, se pot obţine produse cu diferite proprietăţi. Acest lucru depinde de procedeul de policondensare folosit, care are o influenţă directă asupra conţinutului final de acid fumaric sau acid maleic. Acest conţinut, şi nu poziţia aşezării acestor molecule (la mijlocul sau capetele lanţului polimer), hotărăşte în ultimă instanţă proprietăţile materialelor respective.

Mleziva, J. şi Novak, V. Kunststoffe, **54**, nr. 9, sept. 1964, p. 573—577.

Folosirea spectroscopiei IR la studiul fibrelor polipropilenice

Makarevici, N. I. şi Konkin, A. A. Him. Volokna, nr. 5, sept.-oct. 1964, p. 9—13.

Schimbarea proprietăţilor peliculelor poliamidice sub acţiunea luminii

Tatevosian, G. O. şi Kuznețova, I. B. Plasticeskie Massî, 5, nr. 9, sept. 1964, p. 32—38.

Orientarea cristalitelor în materiale avînd textură de fibre. II. Studiul unor probe tensionate de polietilenă reticulată

Krigbaum, W. R. şi Joe, R. J. J. Chem. Phys. **41**, nr. 3, aug. 1964, p. 737—748.

Progrese în industria materialelor plastice

Seymour, R. B. Ing. Eng. Chem. (Intern. Edition), **56**, nr. 8, aug 1964, p. 43—49.

Elastomeri

Reacţia *cis*- şi *trans*-poliizoprenului cu tiocompuşi

Pentru studiul cinetic reacţiei *cis*- şi *trans*-poliizoprenului cu acidul tiobenzoic, s-au folosit drept *cis*-poliizopren cauciucul natural, şi drept compus *trans* — gutaperca. Experienţele au fost efectuate în mediu de benzen, *m*-xilen şi clorbenzen, în atmosferă de argon, în prezenţa unor iniţiatori, ca azoizobutironitrilul şi hidroperoxidul de cumen. Temperatura a fost variată între 25 şi 125°C. S-a stabilit că conversia reacţiei este proporţională cu concentraţia iniţiatorului. Constanta dielectrică a dizolvantului nu are practic nici o influenţă asupra cineticii acestei reacţii.

Variaţia conversiei în funcţie de temperatură indică un maxim atît în cazul cauciucului natural, cît şi în cel al gutapercii, ceea ce se poate explica, pe de o parte, prin creşterea numărului de radicali polimeri de tipul $-\dot{C}H-\underset{\displaystyle SR}{\underset{|}{C}}H-$, o dată cu temperatura, şi pe de altă parte, prin scurtarea perioadei lor de viaţă.

Tutorski, I. A., Novikov, S. V. şi Dogadkin, B. A. Visokomolekul Soedin., **6**, nr. 10, oct. 1964, p. 1 844—1 847.

Stadiul actual al tehnologiei elastomerilor

Se prezintă progresele esenţiale înregistrate recent la o serie de cauciucuri sintetice (homo- şi copolimeri dienici; elastomeri monoenici, EPR, EPT, butil-cauciuc; polimeri uretanici; elastomeri cu halogeni, oxigen, azot, sulf; polimeri anorganici), controlul structurii moleculare, metodele de analiză şi lămurirea comportării fizice a acestor elastomeri.

Alliger, G. şi Weissert, F. C. Ind. Eng. Chem. (Intern. Edition), **56**, nr. 6, aug. 1964, p. 36—43.

Influenţa tratamentului termic şi a depozitării asupra densităţii polipropilenei

Densitatea polimerilor cristalini variază în timp şi cu tratamentul termic iniţial. Acest fenomen se explică, prin aceea că la cristalizare apar stări metastabile provocate prin defectele reţelei cristaline tridimensionale şi de forma instabilă a cristalelor, iar în stare amorfă prin tensiuni interne. În timp, aceste stări metastabile dispar, ceea ce are drept urmare o creştere a densităţii.

Deoarece schimbarea densităţii polipropilenei în timp are efecte negative asupra unor proprietăţi fizice şi chimice ale acestui elastomer, se propun diferite procedee pe baza cărora să se ajungă la polimeri cu densităţi constante în timp.

Pornind de la premisa că după tratamentul termic (tempering) creşterea densităţii în procesul de îmbătrînire devine cu atît mai puţin importantă cu cît valoarea densităţii obţinută după acest tratament este mai mare, se descrie eficacitatea acestui tratament. Rezultatele dobîndite au arătat că pe această cale nu rezultă o polipropilenă cu densitate constantă în timp decît în cazul unui polimer absolut cristalin, obţinut prin cristalizare din soluţii diluate.

Majer, J. Kunststoffe, 54, nr. 9, sept. 1964, p. 578–580.

Despre emulsii de bitum — cauciuc sintetic

Cea mai bună metodă de combinare a bitumurilor cu cauciuc este calea emulsiei, unde cauciucul este introdus sub formă de latex. În modul acesta se realizează dispersia bitumurilor şi a cauciucului, ambele componente fiind de fel de dispersate. Pornind de la asemănarea în privinţa comportării fizico-chimice, a emulsiilor de bitumuri şi dispersiilor de latex de buna (copolimer de butadienă şi stiren) s-a încercat introducerea latexurilor sintetice în emulsii de bitumuri gata pregătite. S-a constatat că prin amestecarea unor emulsii anionice de bitumuri cu latex de Buna se obţin emulsii de bitum-cauciuc de sinteză cu proprietăţi foarte bune. Elastomerul cauciuc-bitum, rezultat prin spargerea emulsiilor, chiar cu un conţinut redus de cauciuc, se caracterizează printr-o bună putere de lipire şi adezivitate pe roci. Asemenea emulsii sînt adecvate în construcţii de şosele, la protecţia construcţiilor, ca vopsele pentru betoane etc.

Gundermann, E. şi Gottschalk, G. Plaste Kautschuk, **11**, nr. 9, sept. 1964, p. 532–534.

Diverse

Obţinerea rubinelor sintetice pentru necesităţile mecanicii cuantice

Avîntul continuu al construcţiei laserelor implică folosirea la o scară crescută a rubinelor sintetice. Cercetările au fost efectuate pornind de la alumină de înaltă puritate, obţinută prin calcinarea la 1 100°C a sulfatului dublu de aluminiu şi amoniu. Colorantul (Cr_2O_3) se adaugă înainte de calcinare, în cantităţi care să nu depăşească 4% faţă de greutatea Al_2O_3, deoarece cantităţi prea mari de anhidridă cromică provoacă deformarea reţelei cristaline în timpul cristalizării. Creşterea monocristalelor de rubin s-a făcut după procedeul Verneuille.

Janusz, C. Rudy, Metale Niezelazne, **9**, nr. 9, sept. 1964, p. 497–498.

Micşorarea conţinutului de oxigen din gaze

Pentru micşorarea conţinutului de oxigen din gaze inerte sau reducătoare se folosesc amalgame de diferite metale care manifestă o mare afinitate pentru oxigen (magneziu, calciu, aluminiu). Cu ajutorul unor asemenea amalgame, presiunea parţială a oxigenului poate fi scăzută la circa 10^{-27} at.

Se descriu dispozitivele simple folosite în acest scop.

Steinmetz, E., Lange, K. W. şi Schmitz, K. K. G. Chem.-Ing.-Tech., **36**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 1 103–1 104.

Influenţa gradului de reticulare asupra proprietăţilor răşinilor schimbătoare de ioni puternic bazice pe bază de stirendivinilbenzen

Juracka, F. Chem. Prumysl, **14 (39)**, nr. 10, oct. 1964, p. 526–530.

Informaţii economice

La sfîrşitul anului trecut s-a semnat la Budapesta cel mai mare contract de furnituri de instalaţii dintre R. P. Ungară şi Anglia. Este vorba de o uzină de amoniac, cu o capacitate de 480 t/zi, care urmează să fie livrată de Simon Carves şi montată la Petfürdö. Procedeul folosit în această instalaţie, pus la punct de către Haldor Tapsoe, Copenhaga, constă din reformarea cu vapori a fracţiunilor petroliere, în vederea obţinerii gazului de sinteză şi din trecerea acestuia în amoniac. Valoarea contractului este de 2,65 mil. lire.

★

Concernul englez I.C.I. a comandat recent o maşină electronică de calcul pentru reglarea automată a noii instalaţii de metanol de la Billingham, pusă în funcţiune anul trecut. Aceasta este a doua instalaţie cu autoreglare aparţinînd concernului I.C.I., automatizată la sfîrşitul anului trecut, prima fiind o instalaţie de etilenă.

★

La sfîrşitul anului trecut, U.R.S.S. a contractat cu o serie de firme franceze achiziţionarea unor uzine pentru producţia de îngrăşăminte, cauciuc sintetic, produse chimice, celuloză, precum şi utilaje pentru rafinării de petrol în cadrul unor livrări pe termen de cinci ani. Valoarea contractelor este estimată la 262 mil. lire. U.R.S.S. va livra Franţei ţiţei brut la un nivel de 550 000 t/an produse petroliere şi cărbune.

★

La Fortin (S.U.A.), Societatea American Cynamid, care dispune de o instalaţie de nitril acrilic de 50 000 t/an, construieşte o nouă instalaţie cu o capacitate de producţie de 55 000 t/an. Actuala instalaţie foloseşte ca materii prime acetilena şi acidul cianhidric, în timp ce noua instalaţie va aplica procedeul Sohio, pornind de la propilenă şi amoniac, datorită avantajelor nete pe care acest procedeu le prezintă în comparaţie cu cel actualmente folosit.

★

În Franţa, Uzina de polietilenă de înaltă presiune de la Mont, din apropierea localităţii Lacq, şi-a mărit anul trecut capacitatea de producţie la 45 000 t/an, urmînd ca pînă la sfîrşitul anului 1966 să atingă 100 000 t/an. O altă uzină de polietilenă de 50 000 t/an se va construi începînd din acest an pentru a fi pusă în funcţiune la sfîrşitul anului viitor.

★

La Ontario, în Canada, se construieşte o uzină de amoniac cu o capacitate de producţie de 1 000 t/zi, al cărui cost este estimat la 10 mil. dolari. Ca materie primă se folosesc gazele naturale din vestul Canadei. Cea mai mare parte a amoniacului produs va fi destinat fabricaţiei de îngrăşăminte care se vor realiza într-o instalaţie ce se va construi pe aceeaşi platformă şi al cărui cost este estimat la 5 mil. dolari.

★

În acest an va fi pusă în funcţiune la Marly (Belgia) o uzină modernă pentru fabricarea acidului azotic aparţinînd S.B.A. Instalaţia va funcţiona pe principiul oxidării amoniacului la pre-

siune medie şi a absorbţiei oxizilor de azot la presiune înaltă.

★

Pentru dezvoltarea industriei chimice în următorii cinci ani, în R. P. Polonă vor fi înfiinţate 18 organizaţii de proiectare şi 15 întreprinderi specializate în construcţia de utilaje chimice. Se prevede ca în această perioadă producţia de utilaje chimice să atingă 575 000 t.

★

Anul trecut, la mina Klodowa din R. P. Polonă s-a extras a milioana tonă de sare. Această mină, deschisă în anul 1956, a avut o producţie iniţială de 250 000 t sare, care a crescut la peste 500 000 t/an în ultimii trei ani. Sarea extrasă din această mină a fost exportată în Anglia, Finlanda, Ungaria şi Cehoslovacia.

★

Cel mai mare rezervor confecţionat în întregime numai din materiale plastice are o capacitate de 10 000 l. El este cilindric, vertical şi confecţionat din polipropilenă. Noul rezervor este destinat depozitării de acid acetic.

★

La Malaga, în Spania, a fost pusă în funcţiune la sfîrşitul anului trecut o uzină de îngrăşăminte cu o capacitate de producţie de 310 000 t/an. Această uzină a fost construită în 18 luni. Pentru fabricarea amoniacului se folosesc ca materii prime fracţiuni petroliere lichide, iar azotul se obţine din aer, fără a mai fi necesară lichefierea acestuia.

★

Firma Dupont construieşte la Orange (S.U.A.) o uzină de etilenă de 350 000 t/an, folosind ca materii prime fracţiuni petroliere uşoare (etan şi propan). Această uzină, care va fi pusă în funcţiune în anul 1966, este considerată a fi cea mai mare uzină de etilenă de pe teritoriul Statelor Unite. Creşterea cerinţelor de etilenă, care au determinat realizarea unei instalaţii de o asemenea capacitate, se datoreşte trecerii tot mai mult a unor fabricaţii de pe acetilenă pe etilenă. După punerea în funcţiune a noii instalaţii, instalaţia pe care o deţine firma Dupont la Sahine, avînd o capacitate de producţie de 35 000 t/an etilenă, va fi dezafectată.

★

Consumul de hidrocarburi nesaturate al Japoniei în perioada 1964—1967 este prevăzut a creşte după cum urmează:

— pentru etilenă, consumul va creşte de la 520 000 t în 1964 la 1 031 000 t în 1967;

— pentru propilenă, consumul va creşte de la 232 000 la 405 000 t în aceeaşi perioadă;

— consumul de butadienă este prevăzut să crească de la 84 000 t în 1964 la 181 000 t în 1967, iar consumul de acetilenă de la 370 000 la 435 000 t în aceeaşi perioadă.

Din analiza acestor dinamici reiese că într-o perioadă de cinci ani, în afară de acetilenă pentru care se întrevede o creştere a consumului de numai 20%, pentru toate celelalte hidrocarburi se prevede practic o dublare a consumului. În această situaţie în anul 1967 consumul de etilenă va fi de circa 2,5 ori mai mare decît cel de acetilenă.

★

La Tokuyama, în Japonia, s-a construit o uzină pentru fabricarea acetatului de vinil cu o capacitate de 30 000 t/an, folosind ca materie primă etilena. Procedeul folosit este I.C.I. Această instalaţie, care va fi pusă în funcţiune în luna aprilie, costă 1 190 mil. yeni.

★

Prima instalaţie pentru fabricarea ortocrezolului de sinteză a fost pusă în funcţiune în S.U.A., cu o capacitate de producţie de 2 500 t/an, în vederea completării producţiei de ortocrezol de cocserie, ca urmare a cerinţelor crescînde în acest produs. Ca materie primă în această fabricaţie se foloseşte fenolul. În perspectivă se preconizează extinderea capacităţii la 5 000 t/an.

★

Anul trecut a fost pusă în funcţiune o instalaţie de 15 000 t/an polietilenă la San Lorenzo în Argentina. Costul instalaţiei de polimerizare a etilenei împreună cu cea de cracare şi de purificare a etilenei este evaluat la 6,5 mil. lire. Procedeul pentru obţinerea polietilenei este I.C.I.

★

Concernul american Dow Chemical intenţionează să facă noi investiţii în Europa. Astfel, în R. F. Germană se vor construi o uzină de latex butadienstirenic şi una de polistiren expandat. În Spania se vor construi o uzină de polietilenă cu o capacitate de producţie de 20 000 t/an, precum şi o instalaţie de polistiren cu o capacitate de producţie de 6 000 t/an. În Anglia se preconizează construirea unei uzine de latex stirenbutadienic similară celei din R. F. Germană.

★

Instalaţia de uree ce se construieşte în R. P. Bulgaria folosind procedeul Stamicarbon are o capacitate de producţie de 1 800 t/zi. Folosind acelaşi procedeu, firma olandeză D.S.M. mai construieşte o uzină de uree de 550 t/zi la Kuweit şi o altă uzină cu o capacitate de 410 t/zi în S.U.A.

În momentul de faţă acest procedeu este folosit în 33 de uzine aparţinînd la 22 de ţări diferite.

★

În Belgia se construieşte o uzină pentru lichefierea şi distilarea fracţionată a aerului lichid, cu o capacitate de producţie de 200 000 t/an oxigen, azot şi argon. Costul acestei uzine este evaluat la 2,5 mil. lire.

★

Producţia mondială de îngrăşăminte fosfatice a crescut în anul 1963/1964 cu 10,5%, faţă de anul 1962/63, atingînd 12,3 mil. t P_2O_5. Din creşterea efectivă faţă de anul anterior, care a fost de circa 1,2 mil. t P_2O_5, o treime o reprezenta superfosfatul triplu, iar restul îngrăşămintele complexe sau sub formă de superfosfat. Pe ţări, creşterea producţiei de P_2O_5 în 1963/1964 a fost diferită în comparaţie cu anul 1962/1963. Astfel, în Franţa creşterea producţiei de P_2O_5 este estimată la 4%, în R. F. Germană la 12,8%, în Italia la 10%, iar în Anglia la 4,5%.

★

Consumul mondial de îngrăşăminte potasice a atins în anul 1963/1964 aproximativ 10,4 mil. t K_2O, ceea ce reprezintă o creştere de circa 12% faţă de anul 1962/1963.

★

În timp ce producţia mondială de metale neferoase a crescut în anul 1963 cu 5% în comparaţie cu anul 1962, atingînd 17,94 mil. t, consumul mondial al acelorași metale a crescut în 1963 în comparaţie cu anul 1962 cu 7,1%, atingînd 17,97 mil. t. Pe metale, dinamica producţiei şi a consumului pe plan mondial în anul 1963, în comparaţie cu anul 1962, a fost următoarea:

— producţia de aluminiu a crescut de la 5 mil. la 5,44 mil. t, în timp ce consumul a crescut de la 4,98 mil. la 5,53 mil. t;

— producţia de plumb rafinat a crescut de la 2,77 mil. la 2,94 mil. t, iar consumul de la 2,79 mil. la 2,93 mil. t;

— producţia de cupru rafinat a crescut de la 5,29 mil. la 5,41 mil. t, iar consumul a crescut de la 5,11 mil. la 5,38 mil. t;

— producţia de zinc a crescut de la 3,46 mil. la 3,6 mil. t, iar consumul de la 3,37 mil. la 3,57 mil. t;

— producţia de staniu a rămas staţionară la 200 000 t, iar consumul a crescut de la 210 000 la 220 000 t;

— producţia de nichel a scăzut de la 370 000 la 350 000 t, în timp ce consumul a crescut de la 320 000 la 340 000 t.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1983

Cărți noi

VÎNTU, V.

Tehnologie petrochimică. București, Editura didactică și pedagogică, 1964, 479 p., format 175×250 mm

Lucrarea «Tehnologie petrochimică» de V. Vîntua fost elaborată cu scopul de a folosi drept curs studenților de la Institutul de petrol, gaze și geologie, facultatea de tehnologie și chimizare a țițeiului. Deși în principiu cursul cuprinde trei părți: materii prime, procese chimice și aplicațiile lor tehnologice și produse finite, accentul a fost pus pe dezvoltarea părții privind procesele chimice și aplicațiile lor tehnologice ținînd seamă că în mare proporție materia celorlalte părți se studiază în cadrul altor discipline ale facultății (cursul de tehnologia țițeiului și cursul de procese și aparate). Ca urmare, după ce expun în partea introductivă criteriile de localizare a tehnologiei petrochimice în tehnologia chimică, împărțirea și conținutul cursului și reamintește o serie de noțiuni și notații termodinamice mai frecvent întrebuințate, însoțite de exemple specifice domeniului tehnologiei petrochimice, autorul se oprește numai puțin asupra primei părți: materii prime și procedee de separare, făcînd excepție în cazul unor procedee de separare care nu intră în obiectul altor discipline: procedee fizice de separare a hidrocarburilor aromatice (B.T.X.), procedee chimice de separare industrială a unor hidrocarburi pure, procedee de separare cu ajutorul combinațiilor complexe și la combinațiilor de incluziune. Intersant este și capitolul referitor la aplicațiile industriale și perspectivele folosirii combinațiilor de incluziune cu care se încheie prima parte a lucrării.

Partea a doua, care cuprinde circa 80% din lucrare, se referă la procesele unitare. După cum se știe, procedeele de transformare chimică pot fi urmărite după mai multe puncte de vedere: fie că se indică toate transformările chimice de la materii prime la produsele finite, pe fabricație, fie că se urmăresc fabricațiile unei grupe de produse cu utilizări similare, fie că se studiază împreună acele procese chimice care implică același tip de transformare chimică, adică procesele chimice unitare. Acest criteriu a fost adoptat de autor, întrucît permite compararea condițiilor de lucru pentru același tip de proces aplicat la materii prime diferite și în scopuri diferite, ceea ce duce la o aprofundare a procesului, la posibilități mai mari de alegere a condițiilor optime de lucru, la o generalizare mai rațională, precum și la reducerea repetărilor și expunerilor cu caracter descriptiv.

În cadrul cărții au fost tratate următoarele procese unitare: descompunerea termică, oxidarea, hidrogenarea, halogenarea, nitrarea, sulfonarea, polimerizarea, atît din punct de vedere teoretic, cît și aplicațiile lor industriale. Cu toată străduința autorului de a merge pe o linie cît mai «unitară» a fost totuși necesar să introducă două capitole a căror tratare se abate de la modul de expunere adoptat pentru celelalte capitole. Este vorba de capitolele referitoare la macromolecule și detergenți, care prin specificul cuprinsului lor au necesitat gruparea materialului după proprietățile caracteristice produșilor finiți. Capitolul final despre calcule stoechiometrice și tehnologice este foarte util, și prin exemplele conținute în el este legat de titlul părții a doua a cărții din care face parte.

Cursul «Tehnologie petrochimică» este foarte bine redactat, ca fond și formă. Meticulozitatea autorului se reflectă prin sistematizarea materialului vast prezentat, prin bogata bibliografie consultată și indicată în paginile respective sub formă de note de picior, ca să fie notată cu mai multă ușurință de cei interesați, precum și prin străduința de a se exprima cît mai pe înțelesul cititorilor.

În legătură cu bibliografia am avut însă de făcut o observație de formă la adresa editurii. Deși la p. 462—463 sînt indicate prescurtările uzuale ale denumirilor principalelor publicații periodice de chimie, cu menționarea normelor adoptate, nu s-a menținut un mod uniform de prescurtare a titlurilor. De exemplu; «Engineering» este prescurtat variat: Eng., Engng, eng. Această observație este desigur minoră și nu afectează valoarea incontestabilă a lucrării. Este păcat că această carte a fost editată într-un număr redus de exemplare, întrucît, pe lîngă scopul ei de curs pentru studenții Institutului de petrol, gaze și geologie, ea este foarte interesantă pentru petrochimiștii din unitățile de cercetări și din producție. Ne-am permite să sugerăm autorului să se gîndească la o nouă ediție completată, poate, cu capitolele la care a trebuit să renunțe întrucît intrau în domeniul altor discipline, astfel încît în această formă unitară cartea să reprezinte un și mai prețios material documentar pentru cei care lucrează în sectorul petrochimic.

NIEDERKORN, I. și ROMAN, P.

Introducere în chimia și tehnologia materialelor semiconductoare. București, Editura tehnică, 1964, 343 p., 129 fig., 56 tab., format 215×152,5 mm

Dezvoltarea studiilor de fizică a impus necesitatea preparării unor materiale semiconductoare de puritate foarte avansată cu ajutorul cărora să se poată efectua cercetările asupra proprietăților electrofizice ale acestora. Realizarea materialelor semiconductoare (al căror conținut în impurități la variații de o milionime de procent le modifică proprietățile) a fost posibilă numai prin asocierea mai multor metode fizice și chimice. După operațiile de distilare și complexare urmate de absorbție, au loc purificarea prin tragerea cristalelor din topitură, cristalizarea dirijată și topirea zonară. Aceste complicate tehnologii de mare finețe sînt comune, însă, și tehnicii nucleare, unor ramuri ale metalurgiei etc.

Dacă problemele de purificare foarte avansată și impurificarea dirijată nu pot face obiectul unei «chimii a semiconductoarelor», studiul proceselor chimice care au la baza lor procese electronice tipice pentru semiconductoare, precum și studiul interacțiunii dintre semiconductor și impuritățile sale ar constitui obiectul unei «chimii speciale». În acest sens studiul consacrat rolului proceselor electronice tipice pentru semiconductoare în cazul proceselor de cataliză, polimerizare la temperaturi scăzute, fotosinteză etc. este de o importanță deosebită și are un rol hotărîtor în conducerea proceselor chimice și biologice. În această lucrare autorii s-au ocupat numai de structura materialelor semiconductoare și au dezvoltat în special tehnologiile obținerii acestora precum și controlul fabricației. În acest sens limitat trebuie privită această «introducere în chimia semiconductoarelor».

Siliciul și germaniul, cele mai cunoscute și mai utilizate materiale semiconductoare, au constituit subiectul principal al cărții. Obținerea acestor elemente de înaltă puritate pornind de la diferite materii prime este pe larg dezvoltată, arătîndu-se procedeele adoptate. Pe baza a numeroase diagrame de stare a sistemului: element de bază (sau compusul său) — impuritate (sau compusul său) sînt justificate operațiile necesare purificării. Bine documentată este și obținerea monocristalelor de siliciu și germaniu, după purificare prin topire zonară, tragere și recristalizare dirijată.

Bibliografia bogată cuprinde și lucrările cercetătorilor romîni referitoare la obținerea siliciului și germaniului de înaltă puritate. Citarea literaturii de specialitate, însă, nu este făcută în text, ceea ce creează greutăți celor ce ar dori o aprofundare a materialului prezentat. Ar fi fost necesară și uniformizarea termenilor, deoarece lucrările în acest domeniu apărute în literatura noastră sînt de dată recentă. Astfel, în prima parte a cărții apare «topire zonală», iar în a doua jumătate «topire zonară».

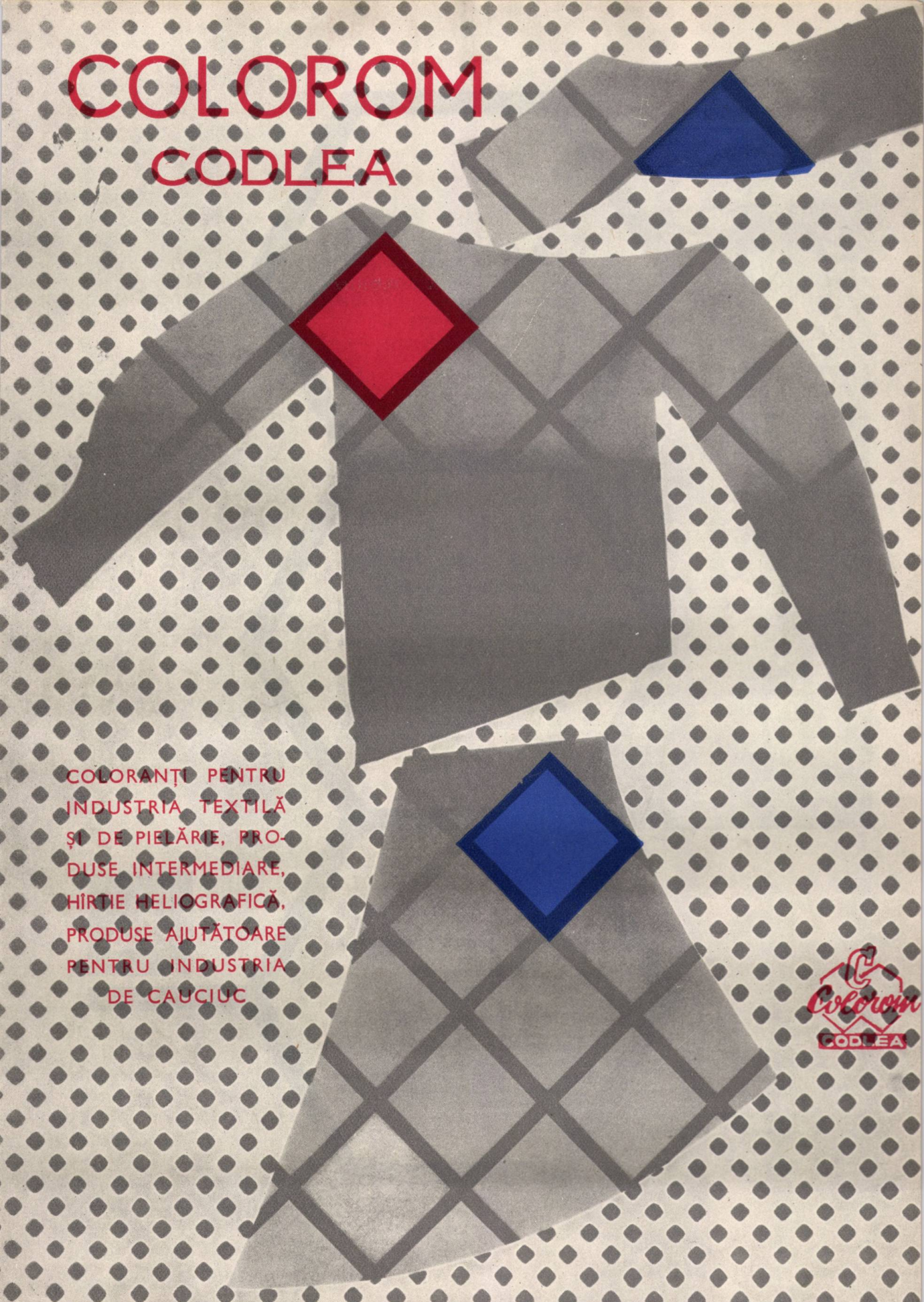
Cartea este folositoare celor ce lucrează în acest nou domeniu al materialelor semiconductoare la noi în țară.

REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei și al Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor din R.P.R. (C.N.I.T.). Redacția: București, str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78 și 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei petrolului și chimiei. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei petrolului și chimiei — Sectorul publicațiilor tehnice, telefon 14.72.10/176 Bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136—402—17 B.R.P.R. Filiala 30 Decembrie București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Index 43 404. Taxele poștale plătite în numerar conform aprobării D.G.P.Tc. nr. 560/17 013/1964.

Tiparul executat la întreprinderea poligrafică «Arta grafică», Calea Șerban Vodă, nr. 133—135, București.

OPSZÁGOS MUSZAKI DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

COLOROM
CODLEA



COLORANȚI PENTRU INDUSTRIA TEXTILĂ ȘI DE PIELĂRIE, PRODUSE INTERMEDIARE, HÎRTIE HELIOGRAFICĂ, PRODUSE AJUTĂTOARE PENTRU INDUSTRIA DE CAUCIUC

Colorom
CODLEA

POLIMEX

ÎNTREPRINDEREA POLONEZĂ PENTRU EXPORTUL ŞI IMPORTUL DE MAŞINI

oferă:

Instalaţii pentru fabricarea alcoolilor sintetici

METANOL — pornind de la gaz de apă sau gaz metan.
Se livrează dispozitivele pentru prepararea ambelor amestecuri gazoase.

BUTANOL şi OCTANOL — pornind de la acetaldehidă. Cele două produse pot fi fabricate în două instalaţii diferite sau în aceeaşi instalaţie, prevăzută cu dispozitivele respective pentru faza finală a sintezei.

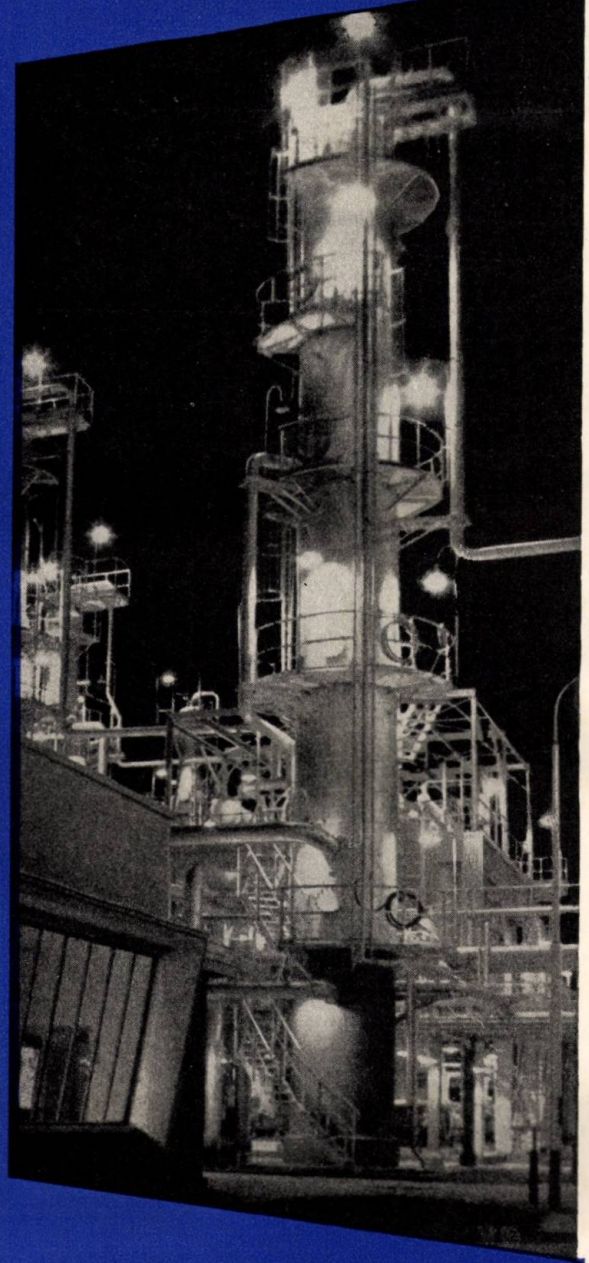
Instalaţii pentru fabricarea alcoolului butilic de fermentaţie

Ca materie primă se foloseşte melasa de sfeclă de zahăr.
Ca materii auxiliare se folosesc făina de orez sau de porumb.
Butanolul obţinut prin procedeul fermentaţiei este de o calitate superioară faţă de butanolul sintetic.

POLIMEX

Informaţii detaliate se pot obţine la:

Biroul consilierului comercial al Ambasadei R.P. Polone
Bucureşti
Bd. Aviatorilor nr. 24



RAFFINERIES DE PÉTROLE complètes, pour différents produits — combustibles, lubrifiants ou les deux —, installations complètes, accroissement des capacités de raffinage des raffineries existantes ou de certaines installations ainsi que l'équipement pour raffineries de pétrole:

Exportateur

INDUSTRIALEXPORT

2, RUE GABRIEL PÉRI

BUCAREST — ROUMANIE

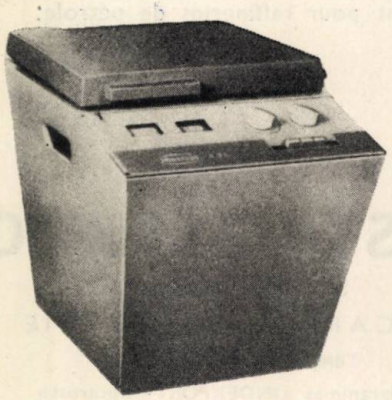
Téléphone 116 Télex 214

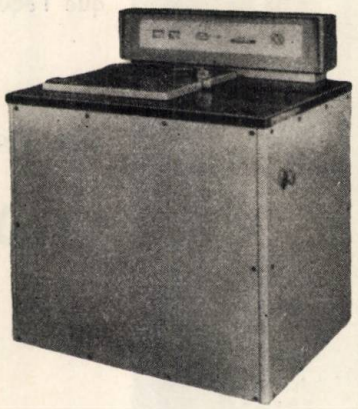
Télégrammes «INDEXPORT—Bucarest»

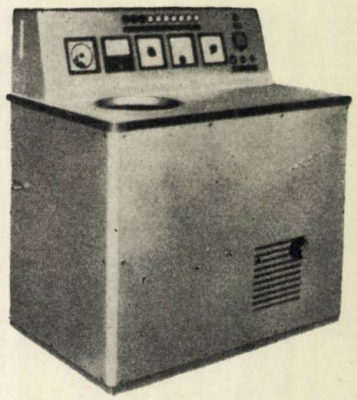
Dans le cadre des livraisons pour raffineries de pétrole, Industrialexport exécute avec des spécialistes hautement qualifiés, des projets, des études et des recherches, livre l'équipement nécessaire au niveau de la technique moderne et accorde son assistance technique pour la construction, le montage et la mise en service de l'équipement fourni, assurant en même temps la formation du personnel d'exploitation.

INDUSTRIALEXPORT

JANETZKI







CENTRIFUGELE JANETZKI SÎNT CONSACRATE CA APARATE PENTRU LABORATOARELE MEDICALE CHIMICE ŞI BIOLOGICE!

CENTRIFUGĂ DE LABORATOR PENTRU ZAHARURI TIP TZ 1

Turaţie	2 900 rot/min
Cîmp gravitaţional	520 g

CENTRIFUGĂ MICROHEMATOCRITICĂ TIP TH 1

Turaţia rotorului hematocritic	max. 16 000 rot/min
Turaţia microrotorului	max. 20 000 rot/min
Cîmpul gravitaţional al rotorului hematocritic	max. 18 500 g
Cîmpul gravitaţional al microrotorului	max. 18 000 g

CENTRIFUGĂ DE MASĂ PENTRU LABORATOR TIP T 4

Turaţie	max. 3 200 rot/min
Cîmp gravitaţional	max. 1 200 g

CENTRIFUGĂ DE MASĂ PENTRU LABORATOR TIP T 20

Turaţie	max. 6 400 rot/min
Cîmp gravitaţional	max. 4 500 g

CENTRIFUGĂ DE MASĂ PENTRU LABORATOR TIP T 22

Turaţia rotorului oscilant	max. 3 400 rot/min
Turaţia rotorului excentric	max. 4 800 rot/min
Cîmpul gravitaţional al rotorului oscilant	max. 2 000 g
Cîmpul gravitaţional al rotorului excentric	max. 3 250 g

CENTRIFUGĂ DE MASĂ PENTRU LABORATOR TIP T 23

Turaţie 4 × 100 ml	max. 6 000 rot/min
6 × 100 ml	max. 6 500 rot/min
Cîmp gravitaţional	
4 × 100 ml	max. 5 600 g
6 × 100 ml	max. 5 800 g

CENTRIFUGĂ DE MASĂ PENTRU LABORATOR TIP T 24

Turaţie	max. 16 000 rot/min
Cîmp gravitaţional	max. 21 500 g

CENTRIFUGĂ CU SOCLU TIP S 60

Turaţia rotorului oscilant	max. 3 500 rot/min
Turaţia rotorului excentric	max. 4 500 rot/min
Dispozitivul pentru turaţii înalte	max. 16 000 rot/min
Cîmpul gravitaţional al rotorului oscilant	max. 2 600 g
Cîmpul gravitaţional al rotorului excentric	max. 4 000 g
Cîmpul gravitaţional al dispozitivului de turaţie înaltă	max. 21 500 g

CENTRIFUGE DE RĂCIRE TIP K 60 ŞI K 60 S (SIMILARE CU TIPUL S 60)

Tip K 60 cu agregat de răcire de 500 kcal/h ;
Tip K 60 S cu agregat de răcire de 1 250 kcal/h.

Temperaturile minime	K 60	K 60 S
pentru rotorul oscilant		
4 × 1 000 ml	±0	−15°C
4 × 250 ml	−2	−22°C
pentru rotorul excentric		
8 × 250 ml		
6 × 500 ml	−5	−25°C
pentru dispozitivul de turaţii înalte rotorul pentru 6 × 20 şi 12 × 10 ml	±0	−8°C

Turaţia rotorului oscilant	max. 3 500 rot/min
Turaţia rotorului excentric	max. 4 500 rot/min
Dispozitivul pentru turaţii înalte	max. 16 000 rot/min
Cîmpul gravitaţional al rotorului oscilant	max. 2 600 g
Cîmpul gravitaţional al rotorului excentric	max. 4 000 g
Cîmpul gravitaţional al dispozitivului de turaţii înalte	max. 21 500 g

ULTRACENTRIFUGĂ PREPARATIVĂ TIP VAC 60, CU COMANDĂ ELECTRONICĂ

Turaţie	max. 60 000 rot/min
Cîmp gravitaţional	max. 300 000 g
Vidul în camera rotorului	5×10^{-2} torr
Temperatură minimă în camera rotorului	−20°C

Exportator:

Firma HEINZ JANETZKI **K.G. Leipzig**

Exportator:

Deutsche Export- und Importgesellschaft
Feinmechanik-Optik m.b.H.
102 Berlin, Schiklerstrasse 7

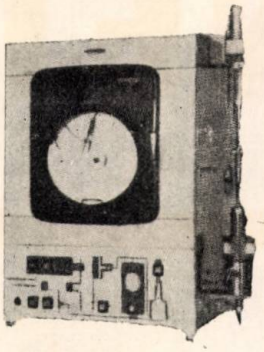
REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

DETERMINAREA MICROSTRUCTURII SUBSTANȚELOR POROASE

POROZIMETRU DE PRESIUNE CU MERCUR

Pentru determinarea automată a diametrului și volumului porilor și a repartiției acestor parametri în materiale.

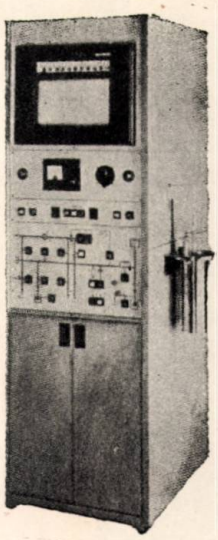
Raza porilor se poate evalua automat între 75 și 75 000 Å și manual între 75 000 și 750 000 Å.

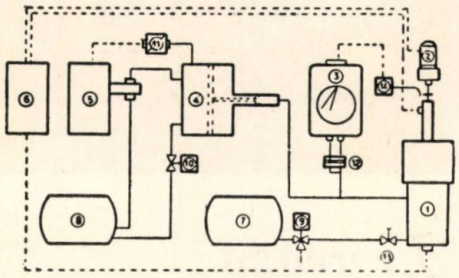


SORPTOMAT

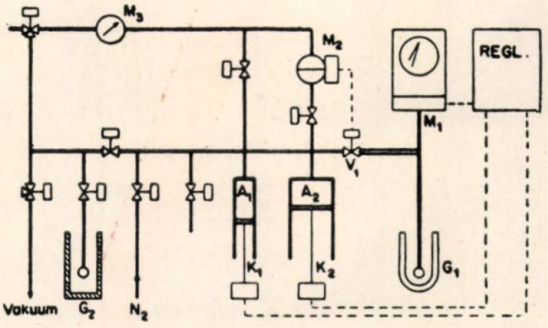
Pentru determinarea automată a izotermelor de adsorbție-desorbție a azotului (BET și ecuația Kelvin).

Determinarea suprafețelor specifice, a razei medii a porilor și a repartiției dimensiunilor porilor între 7 și 300 Å.





CARLO ERBA
SCIENTIFIC INSTRUMENTS DIVISION
VIA IMBONATI 24 - MILANO (ITALY)



ABONAȚI-VĂ LA REVISTELE:

REVISTA DE CHIMIE
PETROL ȘI GAZE
CELULOZĂ ȘI HÎRTIE
MATERIALE PLASTICE

EDITATE DE

MINISTERUL INDUSTRIEI PETROLULUI ȘI CHIMIEI

CENTRUL DE DOCUMENTARE AL INDUSTRIEI PETROLULUI ȘI CHIMIEI — ÎN COLABORARE CU CONSILIUL NAȚIONAL AL INGINERILOR ȘI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.

Abonamentele se primesc pe adresa: Centrul de documentare al industriei petrolului și chimiei, București, bd. N. Bălcescu, nr. 16, Raionul 30 Decembrie, tel. 14.72.10/176, în contul de virament nr. 0136402-17, Filiala 30 Decembrie B.R.P.R.

COSTUL UNUI ABONAMENT ANUAL PENTRU INSTITUȚII ESTE:

REVISTA DE CHIMIE	LEI 160 (apariție lunară)
PETROL ȘI GAZE	LEI 160 (apariție lunară)
CELULOZĂ ȘI HÎRTIE	LEI 160 (apariție lunară)
MATERIALE PLASTICE	LEI 150 (șase apariții)

Uzinele de produse sodice

OCNA-MUREŞ

Livrează:

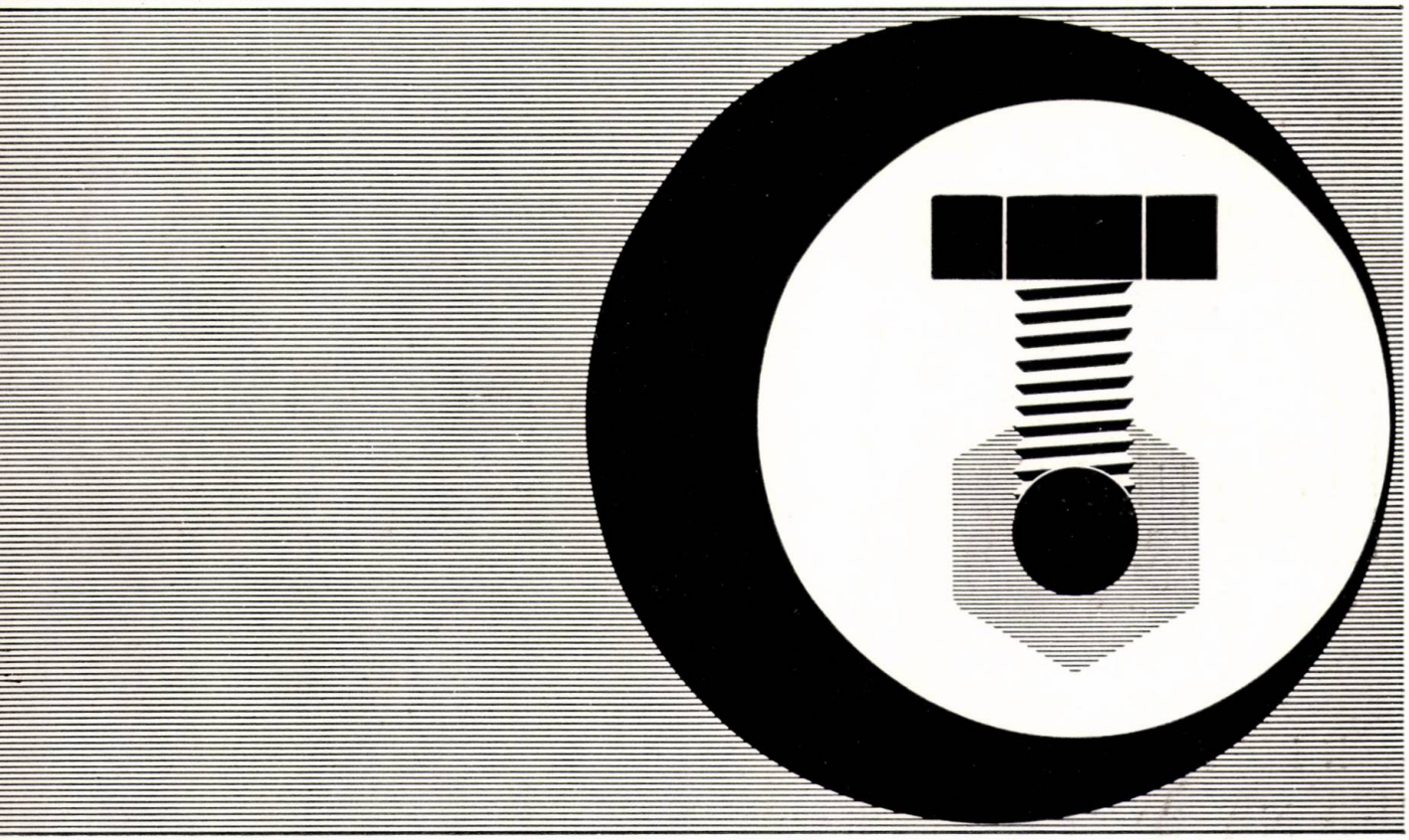
- Sodă caustică 96—98% NaOH
- Sodă calcinată 98—99% Na_2CO_3
- Bicarbonat industrial
- Bicarbonat de sodiu alimentar
- Bicarbonat farmaceutic
- Silicat de sodiu solid $^1/_2$
- Silicat de sodiu solid $^1/_3$
- Silicat de sodiu lichid $^{38}/_{40}$
- Silicat de sodiu lichid $^{58}/_{60}$
- Silicat de sodiu lichid tip „C”
- Clorură de calciu tehnică hidratată
- Clorură de calciu cristalizată (alimentară)
- Ionosil
- Sodil
- Carbonat bazic de magneziu tehnic
- Carbonat bazic de magneziu farmaceutic
- Oxid de magneziu tehnic
- Oxid de magneziu farmaceutic

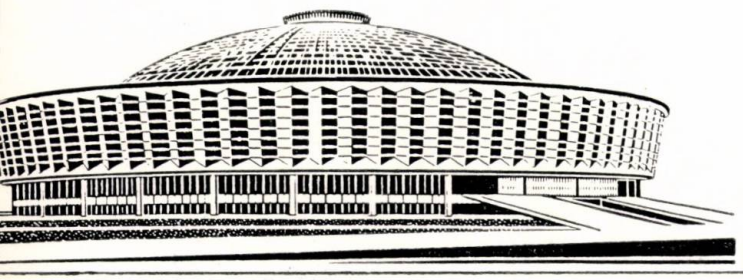
MŰSZAKI KÖNYVTÁR DOKUMENTÁCIÓS OSZTÁLY 1982

UPSOM

XPOZIȚIA TEHNICA
A REPUBLICII FEDERALE
GERMANE

BUCUREȘTI
18-30 MAI
1965





BDUL. MĂRĂȘTI 67
(PIAȚA SCÎNTEII)

Vizitarea zilnic între orele
10 - 14 pentru specialiști și
14 - 19 pentru public

COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CU AZOT

AZOCHIM

PIATRA NEAMT

1985 SEP 2 0

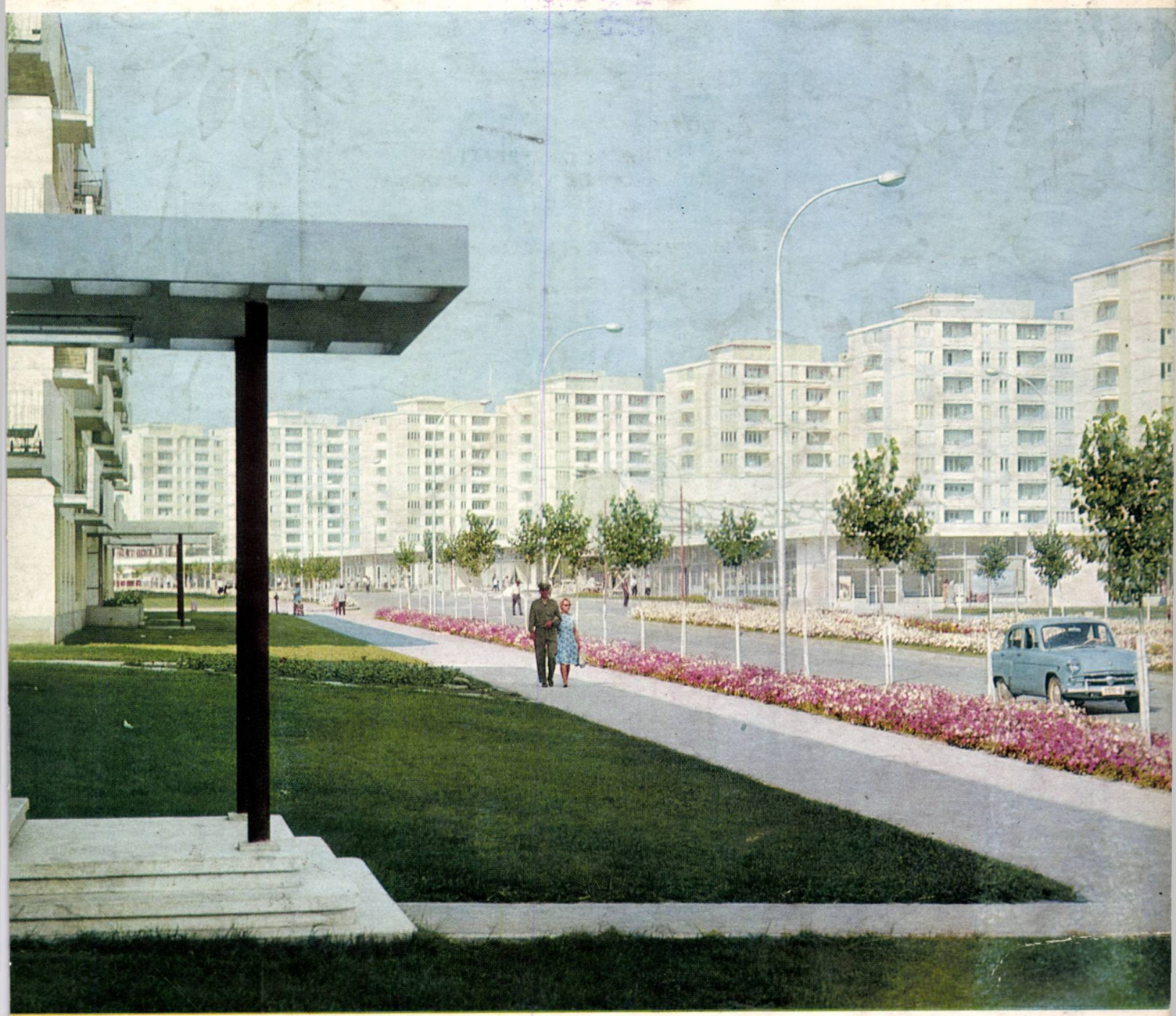
Produce:

AMONIAC COMPRIMAT
AZOTAT DE AMONIU GRANULAT
UREE TEHNICĂ
OXIGEN TEHNIC
AZOT DE PURITATE 99,998%

E 1446

REVISTA DE CHIMIE

R



APRILIE 1965
Vol. 16 p. 187 — 248

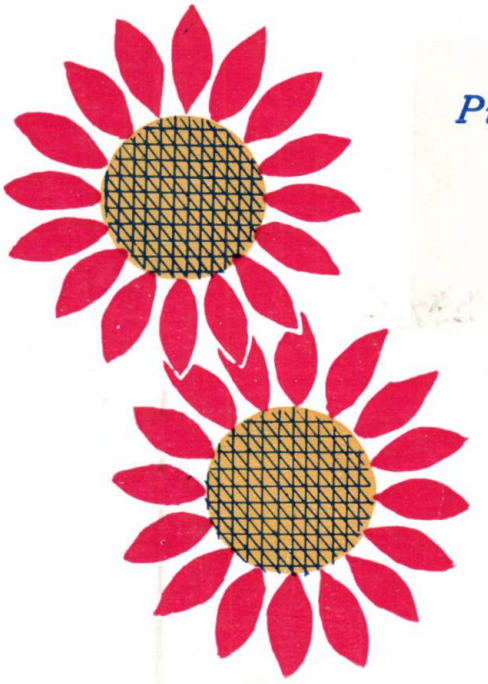
4

BUCUREŞTI
ROMANIA

COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CU AZOT

AZOCHIM

PIATRA NEAMȚ



Produce:

AMONIAC COMPRIMAT
AZOTAT DE AMONIU GRANULAT
UREE TEHNICĂ
OXIGEN TEHNIC
AZOT DE PURITATE 99,998%

AZOCHIM AZOCHIM AZOCHIM AZOCHIM AZOCHIM AZOCHIM AZOCHIM AZOCHIM AZOCHIM

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

REVISTA DE CHIMIE

Cuprins

Tovarăşului Gheorghe Gheorghiu-Dej îi păstrăm o amintire de neuitat

* * * 187—190 Obţinerea insecticidului de tip Malation în instalaţie-pilot

I. PETEU 191—193 Variaţii în compoziţia sodei în timpul depozitării

I. BULETE şi ST. DOGARU 194—197 Obţinerea hexaclormelaminei din materii prime indigene

R. F. PAPE şi L. BAUER 198—199 Asupra unor încercări de valorificare a gudroanelor de fag romînesc

M. VITAN, M. IONESCU şi V. NICULESCU 200—202 Substanţe cu activitate antitumorală posibilă. I. Derivaţi din seria acizilor aromatici posedînd gruparea azot-iperită

R. ISTRĂŢOIU 203—210 Probleme chimice în sinteza polinucleotidelor

A. S. BANCIU 211—218 Aspecte tehnico-economice în fabricarea fenolului

G. BALIF şi E. GROU 219—220 Analiza cantităţilor mici de aldrin prin cromatografie pe hîrtie

G. ALTERESCU 221—222 Determinarea arsenului din pirită şi cenuşi de pirită

O. FREHDEN şi S. PETROIANU 223—225 Aplicarea dozărilor acvametrice cu reactivul Karl Fischer la controlul fabricaţiei

PROTECŢIA MUNCII

A. ŞTEFĂNESCU şi L. STĂNESCU 226—229 Determinarea gaz-cromatografică a antracenului în aer la fabricarea negrului de fum

SCURTE COMUNICĂRI

G. GRUDER 230 Metodă pentru îndepărtarea ionilor de titan şi aluminiu din soluţiile alcoolice provenite de la polimerizare

R. VASILIEV, I. CHIALDA şi GR. ANASTASESCU 231 Dozarea lidocainei în mediu neapos în prezenţa galbenului metanil

L. MUREA şi F. V. STOICESCU 231—232 Dozarea izomerului γ-HCH din antioxin supozitoare

INVENŢII

233—234

CRONICĂ

234—235

ŞTIRI DIN ÎNTREPRINDERI

236

DOCUMENTARE

237—243

INFORMAŢII ECONOMICE

244—246

CĂRŢI NOI

247—248

COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. ing. **E. Bratu**, membru corespondent al Academiei R.P.R., Laureat al Premiului de Stat, ing. **A. Diaconescu**, acad. prof. dr. **C. Drăgulescu**, ing. **D. Goidea**, acad. prof. dr. ing. **C. D. Neniţescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **I. V. Nicolescu**, acad. prof. dr. ing. **Cr. Simionescu**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin**, ing. **I. Velea**, prof. dr. ing. **M. Zapan**

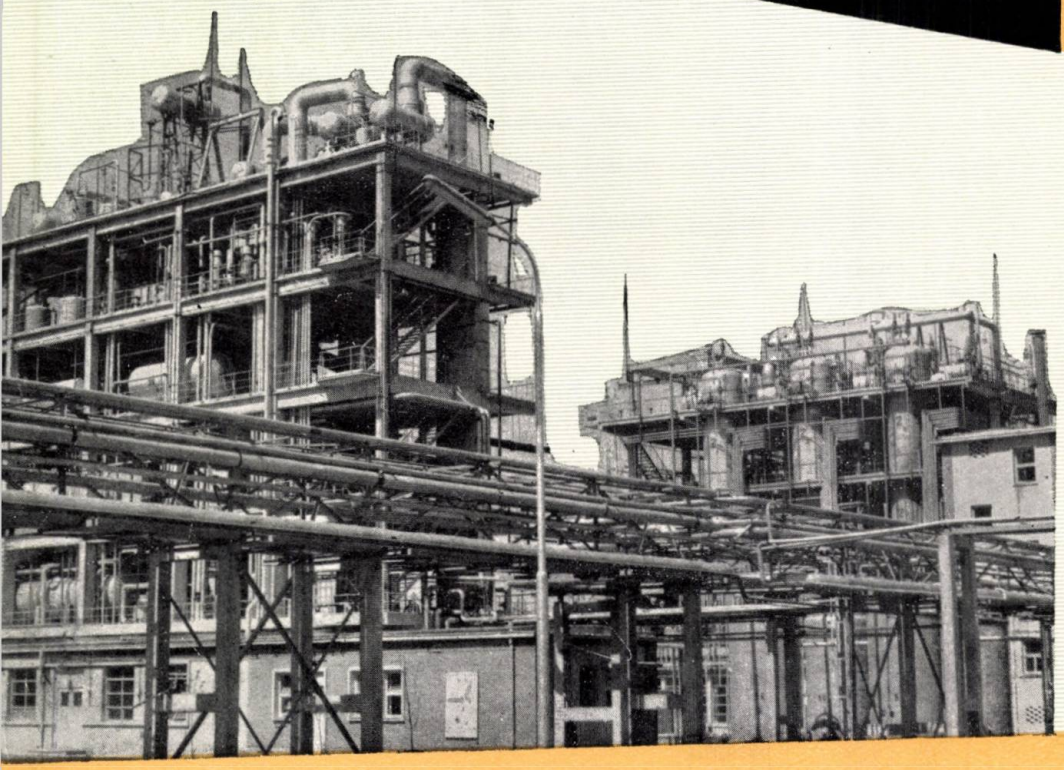
Fotografia de pe coperta I reprezintă un aspect din oraşul Gheorghe Gheorghiu-Dej

Our frontcover shows a view of the town Gheorghe Gheorghiu-Dej

На первой обложке: вид из города Георге Георгиу-Деж

fenol

Pentru industria materialelo plastice, fabricarea fibrelo artificiale, sinteza coloranților și semifabricatelor



COMBINATUL
DE
CAUCIUC
SINTETIC
Ş
PRODUSE
PETROCHIMICE

DIN ORAŞUL GHEORGHE GHEORGHIU-DE

acetona

Solvent în industria lacurilor ş vopselelor, pentru fabricare peliculelor cinematografice, mă tăsii artificiale, a sticlei organic și a substanțelor organice

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1893

Contents

To the comrade Gheorghe Gheorghiu-Dej we keep an unforgettable remembrance

* * *,
The obtention of the insecticide of type Malathion within a pilot installation 187

I. PETEU,
Variations in the composition of stored soda 191

I. BULETE and ST. DOGARU,
The obtention of hexachloramina.. 194

R. F. PAPE and L. BAUER,
Turning to account the indigenous beech tars..... 198

M. VITAN, M. IONESCU and V. NICULESCU,
Substances with potential tumorigenic activity. I. Derivatives from the aromatic acids with a nitrogen-mustard group 200

R. ISTRĂŢOIU,
Some chemical problems connected with the synthesis of polynucleotides.... 203

A. S. BANCIU,
Some technical and economic aspects of phenol production..... 211

G. BALIF and E. GROU,
The analysis of small aldrine quantities by paper chromatography..... 219

G. ALTERESCU,
Determining the arsenic in pyrites and pyrite ashes 221

O. FREHDEN and S. PETROIANU,
Using aquametric determinations by means of Karl Fischer's reagent for manufacture control purposes 223

LABOUR PROTECTION

A. ŞTEFĂNESCU and L. STĂNESCU,
Anthracene determination in the air by means of gas chromatography in manufacturing carbon black..... 226

BRIEF REPORTS

G. GRUDER,
A method of removing the titanium and aluminium ions from the alcoholic solutions resulting from polymerization..... 230

R. VASILIEV, I. CHIALDA and GR. ANASTASESCU,
The lydocaine determination in non-aqueous medium in the presence of methanyl yellow..... 231

L. MUREA and V. STOICESCU,
Determining the γ-HCH isomer in antioxin suppositories 231

INVENTIONS 233
CHRONICLE 234
DOCUMENTATION 237
ECONOMIC NEWS 244
NEW BOOKS 247

*** * * The obtention of the insecticide of type Malathion within a pilot installation.**

The author describes the obtention of the organophosphoric insecticide of type Malathion within a pilot installation. The main technological parameters are pointed out and some information given concerning the conditioning and utilization of the product, the doses applied and pests controlled as well as the prospective uses of this insecticide. It should be mentioned that the technology established presents a reduced number of phases. In view of the biological results obtained, the product has been admitted for current agricultural use.

Rev. Chim. **16**, 4, p. 187
D.C. 615.778.001.6

R. F. Pape and L. Bauer: **Turning to account the indigenous beech tars.**

The tars resulting from the pyrolisis of the indigenous beech have been processed by using the distillation and superheated steam distillation technology. The phenolic oily fraction thus obtained displayed good flotation properties on dressing the sulphureous ores of the non-ferrous metals, being also used as phenolic stopper in the polymerization of synthetic rubber. The acetic acid is recovered from the aqueous fraction resulting at the same time.

Rev. Chim. **16**, 4, p. 198
D.C. 668.723/727 : 622.765.06

R. Istrăţoiu: **Some chemical problems connected with the synthesis of polynucleotides.**

After briefly presenting the main possibilities of synthesizing the polynucleotides (biosynthesis, synthesis with acellular extracts, enzymatic synthesis), the author discusses some important aspects concerning the synthesis by purely chemical means of these biological micromolecules.

The possibilities of protecting the hydroxyl groups of the nucleotide molecule (monomers) are analysed and some information given concerning the world-wide stage reached by the works carried out for obtaining oligomers in both the ribonucleotide and desoxiribonucleotide series.

Some considerations concerning the prospects of obtaining polymers with a high polymerization degree by purely chemical means are included stressing the theoretical and practical importance of this fact.

Rev. Chim. **16**, 4, p. 203
D.C. 547.963.32.07 : 542.952.6

G. Balif and E. Grou: **The analysis of small aldrine quantities by paper chromatography.**

An analytical method based on paper chromatography in which the paraffin oil in ethylic ether is used as imobile phase and an acetone-water mixture as mobile solvent is described.

The method is used for determining the aldrine residues in vegetal materials. The development is made by irradiation at ultraviolet light after successive sprayings with silver nitrate and hydrazine sulphate.

The R_f value determined by this method allows a good separation of aldrine, dieldrine and DDT. Quantities as low as 5 μg aldrine may be rendered obvious.

Rev. Chim. **16**, 4, p. 219
D.C. 547.659.1 : 544.844 : 544.63

G. Alterescu: **Determining the arsenic in pyrites and pyrite ashes.**

A method is suggested for the rapid determination of arsenic in pyrites and pyrite ashes, based on the selective extraction of As^{3+} with potassium xanthogenate and carbon tetrachloride followed by photometric determination. The method allows a precise determination of an arsenic content comprised between 0,01 and 1%.

The maximum error for arsenic quantities of the order of 0.01% is ± 5% and for higher quantities (1%) the error is reduced up to ± 1%.

Rev. Chim. **16**, 4, p. 221
D.C. 546.19.04 : 549.3.05 : 545.81 : 661.242.8

O. Frehden and S. Petroianu: **Using aquametric determinations by means of Karl Fischer's reagent for manufacture control purposes.**

The possibility of rapidly and easily controlling the manufacturing process as well as of following the reactions by determining the water consumed or set free in the respective changes is illustrated by three different examples concerning the readily hydrolizable sulphochlorides, chlorosulphonic acid and thionyl chloride. It is shown that in the case of chlorosulphonic acid and thionyl chloride the aquametric method is the only way of determining the exact content of each component of the product analysed.

Rev. Chim. **16**, 4, p. 223
D.C. 66.012.1 : 543.71 : 661.23—48

MŰSZAKI KÖNYVTÁRAK DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONTJA 1883

Содержание

Светлой памяти товарища Георге Георгиу-Деж

* * *,
Получение инсектицида типа Малатион на пилотной установке 187

И. ПЕТЕУ,
Изменение состава соды во время хранения 191

И. БУЛЕТЕ и Ш. ДОГАРУ,
Получение гексахлорамина . 194

Р. Ф. ПАПЕ и Л. БАУЕР,
О попытках использования смол из румынского бука 198

М. ВИТАН, М. ИОНЕСКУ и И. НИКУЛЕСКУ,
Вещества с возможным противоопухолевым действием. I. Производные серии ароматических кислот, включающие группировку азот — иприт 200

Р. ИСТРАЦОЮ,
Химические вопросы синтеза полинуклеотидов 203

А. С. БАНЧУ,
Технико-экономические аспекты производства фенола..... 211

Г. БАЛИФ и Е. ГРОУ,
Анализ малых количеств алдринов бумажной хроматографией . 219

Г. АЛТЕРЕСКУ,
Определение мышьяка в пирите и пиритовых золах 221

О. ФРЕДЕН и С. ПЕТРОЯНУ,
Применение акваметрического определения реактивом Карла Фишера при контроле производства 223

ОХРАНА ТРУДА

А. ШТЕФАНЕСКУ и Л. СТЭНЕСКУ,
Газо-хроматическое определение антрацена в воздухе при производстве сажи 226

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Г. ГРУДЕР,
Метод удаления ионов титана и алюминия из спиртных растворов, возникающих при полимеризации 230

А. ВАСИЛЬЕВ, И. КИАЛДА и Г. АНАСТАСЕСКУ,
Определение лидокаина в неводной среде в присутствии метанила желтого 231

Л. МУРЯ и В. СТОЙЧЕСКУ,
Определение изомера γ НСН в свечках антиоксина..... 231

ИЗОБРЕТАТЕЛЬСТВО 233
ХРОНИКА 234
ДОКУМЕНТАЦИЯ 237
ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИИ 244
НОВЫЕ КНИГИ 247

*** * * : Получение инсектицида типа Малатион на пилотной установке.**

В настоящей статье рассматривается получение органофосфорного инсектицида типа Малатион на пилотной установке. Приводятся основные технологические параметры, описывается установка, способ кондиционирования и ее применения, используемые дозы и соответствующие вредители, а также отмечаются дальнейшие перспективы в связи с использованием этого инсектицида.

Следует отметить, что разработанная технология, характеризуется небольшим количеством фаз. В результате полученных биологических данных, препарат был утвержден для широкого применения в сельском хозяйстве.

Rev. Chim. **16**, 4, p. 187
Д.К. 615.778.001.6

Р. Ф. Папе и Л. Бауер: **О попытках использования смол из румынского бука.**

В результате переработки смол, получаемых при пиролизе местного бука, с использованием технологического процесса дистилляции и увлечения перегретым паром, удалось получить феноловую масляную фракцию, обладающую удовлетворительными свойствами флотации при обогащении сернистых руд цветных металлов. Кроме того, эта фракция может быть применена в качестве фенолового стоппера при полимеризации синтетического каучука.

Из одновременно получаемой водной фракции осуществляется рекуперация уксусной кислоты.

Rev. Chim. **16**, 4, p. 198
Д.К. 668.723/727 : 622.765.06

Р. Истрацою: **Химические вопросы синтеза полинуклеотидов.**

После краткого изложения основных возможностей синтезирования полинуклеотидов (биосинтез, синтез с бесклеточными экстрактами, энзиматический синтез), в статье освещается ряд важных аспектов синтеза этих биологических микромолекул чисто химическими средствами.

В начале обсуждаются возможности защиты гидроксильных групп в молекуле нуклеотидов (мономеры), затем рассматривается состояние работ на мировом уровне для получения олигомеров, как в серии рибонуклеотидов, так и в серии дезоксирибонуклеотидов.

В заключение приводится ряд соображений относительно дальнейших перспектив получения полимеров с высокой степенью полимеризации чисто химическим путем, а также о теоретическом и практическом значении данного вопроса.

Rev. Chim. **16**, 4, p. 203
Д.К. 547.963.32.07 : 542.952.6

Г. Балиф и Е. Гроу: **Анализ малых количеств алдринов бумажной хроматографией.**

В целях определения осадков алдрина в растительных веществах, описывается метод анализа бумажной хроматографией, при котором в качестве неподвижной фазы используется парафиновое масло в этиловом спирте, а в качестве подвижного растворителя — смесь ацетона с водой. Проявление производится ультрафиолетовым облучением после последовательных орошений азотнокислым серебром и сульфатом гидразина.

значение R_f, определяемое в соответствующей системе, позволяет проводить четкое разделение между алдрином, диалдрином и ДДТ. Могут быть выявлены количества в 5 μг алдрина.

Rev. Chim. **16**, 4, p. 219
Д.К. 547.659.1 : 544.844.544.63

Г. Алтереску: **Определение мышьяка в пирите и пиритовых золах.**

Предлагается скоростной метод определения мышьяка в пиритах и пиритовых золах, основанный на селективном экстрагировании As^{3+} ксантогенатом калия и четыреххлористым углеродом, с последующим фотометрическим определением.

Метод позволяет произвести точное определение содержания мышьяка в пределах 0,01—1%. Наибольшая погрешность для количеств мышьяка порядка 0,01% составляет ±5%, а при более значительных количествах (1%) погрешность уменьшается до ±1%.

Rev. Chim. **16**, 4, p. 221
Д.К. 546.19.04 : 549.3.05 : 545.81 : 661.242.8

О. Фреден и С. Петрояну: **Применение акваметрического определения реактивом Карла Фишера при контроле производства.**

Отмечается возможность проведения быстрого и несложного контроля производственного процесса и наблюдения за реакциями путем определения поглощаемой или выделяемой воды при соответствующих превращениях, в случае трех разных примеров: легко гидролизируемые сульфохлориды, хлоросульфоновая кислота и тионилхлорид. В случае определения хлоросульфоновой кислоты и тионилхлорида показано, что определение точного содержания каждого компонента анализируемого продукта возможно только с помощью акваметрического метода.

Rev. Chim. **16**, 4, p. 223
Д.К. 66.012.1 : 543.71 : 661.23.48

OMIKK MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

Inhalt

Wir bewahren dem Genossen Gheorghe Gheorghiu-Dej ein unvergessliches Andenken

* * *,
Die Herstellung des Insektizids Type Malathion in der Versuchsanlage 187

I. PETEU,
Die Veränderung der Zusammensetzung der kalzinierten Soda während der Lagerung 191

I. BULETE und ST. DOGARU,
Die Herstellung des Hexachloramins 194

R. F. PAPE und L. BAUER,
Einige Verwertungsversuche von inländischen Buchenholzteeren 198

M. VITAN, M. IONESCU und V. NICULESCU,
Substanzen mit potentieller Tumor-Wirkung. I. Derivate der aromatischen Säuren mit einer Stickstoff-Yperitgruppe 200

R. ISTRĂȚOIU,
Chemische Probleme bei der Polynukleotidsynthese 203

A. S. BANCIU,
Technisch-wirtschaftliche Aspekte bei der Herstellung von Phenol 211

G. BALIF und E. GROU,
Die Papierchromatographische Bestimmung kleiner Aldrin-Mengen 219

G. ALTERESCU,
Die Bestimmung des Arsens in Pyriten und Pyritabbränden 221

O. FREHDEN und S. PETROIANU,
Die Anwendung der aquametrischen Bestimmungen mit dem Karl Fischer-Reagens in der Fabrikationskontrolle 223

ARBEITSSCHUTZ

A. ȘTEFĂNESCU und L. STĂNESCU,
Die gaschromatographische Bestimmung von Anthracen in der Luft bei der Herstellung von Russ..... 226

URZBERICHTE

G. GRUDER,
Methode zur Entfernung der Titan- und Aluminium-Ionen aus den alkoholischen Lösungen der Polymerisationsprozesse 230

R. VASILIEV, I. CHIALDA und GR. ANASTASESCU,
Die Bestimmung des Lidocains in wasserfreiem Medium in Gegenwart von Methanylgelb 231

L. MUREA und V. STOICESCU,
Die Bestimmung des γ-Isomeren von HCH aus Antioxin-Stuhlzäpfchen..... 231

ERFINDUNGEN 233
CHRONIK 234
DOKUMENTIERUNG 237
WIRTSCHAFTLICHE INFORMATIONEN 244
NEUE BÜCHER 247

*** * *: Die Herstellung des Insektizids Type Malathion in der Versuchsanlage.**

Der Artikel befasst sich mit der Herstellung des phosphororganischen Insektizids Type Malathion in der Versuchsanlage. Es werden die wichtigsten technologischen Parameter, die Anlage, die Formulierungs- und Anwendungsart, die verwendeten Mengen und die bekämpften Schädlinge, sowie die Perspektiven der Anwendung des obengenannten Insektizids beschrieben.

Auf Grund der erzielten biologischen Ergebnisse wurde das Präparat zur laufenden Anwendung in der Landwirtschaft bestätigt.

Rev. Chim. 16, 4, S. 187
D.K. 615.778. 001.6

R. F. Pape und L. Bauer: **Einige Verwertungsversuche von inländischen Buchenholzteeren.**

Bei der Verarbeitung der bei der Buchenholzpyrolyse erhaltenen Teere durch Destillation und überhitzte Wasserdampfdestillation konnte eine ölige Phenolfraktion isoliert werden. Das Produkt besitzt gute Flotationseigenschaften für die Aufbereitung der schwefelhaltigen NE-Metallerze und kann auch als phenolischer Verzögerer bei der Polymerisation des synthetischen Kautschukes Anwendung finden. Aus der gleichzeitig anfallenden wässrigen Fraktion wird die Essigsäure rückgewonnen.

Rev. Chim. 16, 4, S. 198
D.K. 668.723/727 : 622.765.06

R. Isträțoiu: **Chemische Probleme bei der Polynukleotidsynthese.**

Nach einer kurzen Darlegung der wichtigsten Möglichkeiten für die Polynukleotidsynthese (Biosynthese, Synthese mit nichtzellenartigen Extrakten, enzymatische Synthese), werden einige grundlegende Aspekte der Synthese dieser biologischen Makromolekülen auf rein chemischem Wege besprochen

In erster Linie weist der Verfasser auf die Maskierungsmöglichkeit der Hydroxyl-Gruppen im Nukleotidmolekül (Monomere) hin.

Es wird das Studium der Arbeiten im Weltmasstab zur Erzeugung der Oligomeren in der Ribonukleotid- und Desoxyribonukleotid-Reihe erläutert und die theoretische und praktische Bedeutung dieser Verfahren hervorgehoben.

Rev. Chim. 16, 4, S. 203
D.K. 547.963.32.07 : 542.952.6

G. Balif und E. Grou: **Die Papierchromatographische Bestimmung kleiner Aldrin-Mengen.**

Zwecks Bestimmung der Aldrinrückstände in pflanzlichen Materialien wird eine papierchromatographische Methode beschrieben welche als stationäre Phase eine Paraffinöllösung in Athyläther und als bewegte Phase ein Aceton-Wasser-Gemisch verwendet. Die Entwicklung erfolgt durch Belichtung mit ultraviolettem Licht nach vorhergehender Bespritzung mit Silbernitrat und Hydrazinsulfat.

Der auf diese Weise bestimmte R_f-Wert ermöglicht eine gute Trennung des Aldrins von Dieldrin und DDT. Es können Mengen von bis 5 μg Aldrin nachgewiesen werden.

Rev. Chim. 16, 4, S. 219
D.K. 547.659.1 : 544.844 : 544.63

G. Alterescu: **Die Bestimmung des Arsens in Pyriten und Pyritabbränden.**

Es wird eine Schnellbestimmungsmethode des Arsens in Pyriten und Pyritabbränden vorgeschlagen die auf der selektiven Extraktion des As^{3+} mit Kaliumxanthogenat und Tetrachlorkohlenstoff und nachfolgender photometrischer Bestimmung beruht. Die Methode ermöglicht die genaue Bestimmung von Arsengehalten zwischen 0,01 und 1%. Bei Arsenmengen von 0,01% beträgt der maximale Fehler ± 5% und bei grösseren Mengen (1%) verringert er sich auf ± 1%.

Rev. Chim. 16, 4, S. 221
D.K. 546.19.04 : 549.3.05 : 545.81 : 661.242.8

O. Frehden und S. Petroianu: **Die Anwendung der aquametrischen Bestimmungen mit dem Karl Fischer-Reagens in der Fabrikationskontrolle.**

Die Verfasser beschreiben ein einfaches und schnelles Verfahren zur Fabrikationskontrolle und Verfolgung des Reaktionsvorganges durch die Bestimmung des verbrauchten oder freigewordenen Wassers im Falle von drei verschiedenen Beispielen: leicht hydrolisierbare Sulfochloriden, Chlorsulfonsäure und Thionylchlorid. Im Falle der Chlorsulfonsäure und des Thionylchlorids ist die aquametrische Methode das einzige Verfahren für die genaue Bestimmung der verschiedenen Komponenten im untersuchten Produkt.

Rev. Chim. 16, 4, S. 223
D.K. 66.012.1 : 543.71 : 661.23–48

Sommaire

Nous gardons au camarade Gheorghe Gheorghiu-Dej un inoubliable souvenir

* * *,

Préparation de l'insecticide Malation en installation pilote 187

I. PETEU,

Variations dans la composition de la soude pendant le stockage..... 191

I. BULETE et ST. DOGARU,

Obtention de l'hexachloramine.... 194

R. F. PAPE et L. BAUER,

Quelques essais de valorisation des goudrons de hêtre roumain..... 198

M. VITAN, M. IONESCO et V. NICOLESCO,

Substances à activité tumorale potentielle. I. Dérivés des acides aromatiques avec groupemen t azote-yperite 200

R. ISTRATZOIU,

Problèmes de chimie dans la synthèse des polynucléotides 203

A. S. BANCIU,

Aspects technico-économiques de la fabrication du phénol 211

G. BALIF et E. GROU,

Analyse de faibles quantités d'aldrin par chromatographie sur papier 219

G. ALTERESCO,

Dosage de l'arsenic dans les pyrites et les cendres de pyrites..... 221

O. FREHDEN et S. PETROIANU,

Application des dosages aquamétriques avec le réactif de Karl Fischer au contrôle de la fabrication..... 223

SÉCURITÉ DU TRAVAIL

A. STEFANESCO et L. STANESCO,

Dosage par chromatographie en phase gazeuse de l'anthracène dans l'air dans la fabrication du noir de carbone.... 226

BRÈVES COMMUNICATIONS

G. GRUDER,

Méthode pour éliminer les ions de titane et d'aluminium dans les solutions alcooliques provenant de la polymérisation 230

R. VASILIEV, I. CHIALDA et GR. ANASTASESCO,

Dosage de la lidocaïne en milieu non aqueux en présence de jaune de méthanyle 231

L. MUREA, et V. STOICESCO,

Dosage de l'isomère γ-HCH des suppositoires d'antioxin 231

INVENTIONS 233
CHRONIQUE 234
DOCUMENTATION 237
INFORMATIONS ÉCONOMIQUES..... 244
LIVRES NOUVEAUX 247

* * *: **Préparation de l'insecticide de type Malation en installation pilote.**

Le présent travail a trait à l'obtention de l'insecticide organo-phosphorique de tipe Malation en installation pilote. On indique les principaux paramètres technologiques, on décrit l'installation, le mode de conditionnement et d'emploi; on indique les doses utilisées et les parasites contre lesquels on lutte, ainsi que les perspectives que présente dans l'avenir l'emploi de cet insecticide.

Mentionnons que la technologie fixée présente un nombre réduit de phases et le produit, à la suite des résultats biologiques obtenus a reçu un avis favorable pour un emploi courant dans l'agriculture.

Rev. Chim. **16**, 4, p. 187
C.D. 615.778.001.6

R. F. Pape et L. Bauer: **Quelques essais de valorisation des goudrons de hêtre roumain.**

Par le traitement des goudrons résultant de la pyrolyse du hêtre indigène, en utilisant la technologie de distillation et d'entrainement à la vapeur d'eau surchauffée, on a réussi à obtenir une fraction huileuse phénolique qui a montré de bonnes propriétés de flottation lors de la préparation des minerais sulfureux des métaux non-ferreux et que l'on peut aussi utiliser comme stoper phénolique dans la polymérisation du caoutchouc synthétique. A partir de la fraction aqueuse qui résulte parallèlement, on récupère l'acide acétique.

Rev. Chim. **16**, 4, p. 198
C.D. 668.723/727 : 622.765.06

R. Istratzoiu: **Problèmes de chimie dans la synthèse des polynucléotides.**

Après une brève présentation des principales possibilités de synthèse des polynucléotides (biosynthèse, synthèse avec des extraits non-cellulaires, synthèse enzymatique), le travail traite certains aspects importants de la synthèse, par des moyens purement chimiques, de ces micromolécules biologiques.

On discute d'abord les possibilités de protéger les groupements hydroxyles de la molécule de nucléotides (monomères) et, ensuite, on présente le stade des travaux à l'échelle mondiale pour l'obtention des oligomères aussi bien dans la série des ribonucléotides que dans celle des désoxyribonucléotides.

On fait enfin certaines considérations sur les perspectives d'obtention de polymères à haut degré de polymérisation, par voie purement chimique, et sur son importance théorique et pratique.

Rev. Chim. **16**, 4, p. 203
C.D. 547.963.32.07 : 542.952.6

G. Balif et E. Grou: **Analyse de faibles quantités d'aldrin par chromatographie sur papier.**

En vue de doser les résidus d'aldrin dans les matières végétales, on décrit une méthode d'analyse par chromatographie sur papier dans laquelle on utilise, comme phase immobile, l'huile de paraffine dans l'éther éthylique et, comme solvant mobile, un mélange acétone-eau. Le développement s'effectue par irradiation en lumière ultraviolette, après arrosages successifs avec de l'azotate d'argent et du sulfate d'hydrazine.

La valeur R_f déterminée dans le système respectif permet une bonne séparation entre l'aldrin, le dieldrin et le DDT. On peut ainsi déceler des quantités de 5 μg d'aldrin.

Rev. Chim. **16**, 4, p. 219
C.D. 547.659.1 : 544.844 : 544.63

G. Alteresco: **Dosage de l'arsenic dans les pyrites et les cendres de pyrites.**

On propose une méthode rapide de dosage de l'arsenic dans les pyrites et les cendres de pyrites, basée sur une extraction sélective de As^{3+} avec du xanthogénate de potassium et du tétrachlorure de carbone, suivie d'une détermination photométrique. La méthode permet un dosage précis d'une teneur en arsenic comprise entre 0,01 et 1%. L'erreur maximale pour des quantités d'arsenic de l'ordre de 0,01% est de ± 5% et pour des quantités plus grandes (1%), l'erreur est réduite jusqu'à ± 1%.

Rev. Chim. **16**, 4, p. 221
C.D. 546.19.04 : 549.3.05 : 545.81 : 661.242.8

O. Frehden et S. Petroianu: **Application des dosages aquamétriques, avec le réactif de Karl Fischer, au contrôle de la fabrication.**

On montre la possibilité d'un contrôle rapide et simple de la marche de la fabrication et de l'étude des réactions par dosage de l'eau consommée ou mise en liberté dans les transformations respectives, en prenant trois exemples différents: sulfochlorures facilement hydrolysables, acide chlorosulfonique et chlorure de thionyle. Dans le cas du dosage de l'acide chlorosulfonique et du chlorure de thionyle, on montre que seule la méthode aquamétrique permet de déterminer la teneur exacte de chacun des composants du produit analysé.

Rev. Chim. **16**, 4, p. 223
C.D. 66.012.1 : 543.71 : 661.23–48

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

The "Mureş" Nitric Fertilizer Works

The "Mureş" Nitric Fertilizer Works now under construction near the Tg. Mureş town will partially meet the N fertilizer requirements of Transylvania.

The raw material used for producing ammonia is the low-pressure methane gas obtained from Transylvanian deposits. Ammonia is transformed into nitric acid, ammonium nitrate and aqueous ammonia.

The construction of this industrial unit is expected to involve several development stages. The production capacities corresponding to the first stage which will be commissioned this year are the following:

90,000 t/year anhydrous ammonia;

120,000 t/year diluted nitric acid (expressed as 100%);

150,000 t/year ammonium nitrate (34% N);

40, 000 t/year aqueous ammonia (25% NH_3);

about 14,500 t/year anhydrous ammonia (commodity).

The synthesis gases required for ammonia production are obtained by oxidative conversion of methane under a pressure of 16 at without catalyst followed by the catalytic conversion of carbon oxide at 400—450°C. The raw synthesis gas obtained is purified from carbon dioxide by washing under a presssure of 14 at with water and then with 5% ammoniacal water. Complete removal of carbon dioxide is achieved by a final washing with sodium hydroxide. Carbon oxide, residual methane and argon are removed by washing with liquid nitrogen.

The synthesis gases are subjected to pre-catalysis at 12 at to eliminate the oxygen and carbon oxide traces. The pure mixture of hydrogen and nitrogen is compressed at 325 at and sent to synthesis. The reaction heat is recovered in the synthesis column and 16 at-steam is obtained. The recycling of synthesis gas is performed by means of a turbocirculator. The liquid ammonia produced is stored in medium-pressure spherical tanks with cooling.

The oxygen required for methane conversion and the nitrogen for washing the carbon oxide are produced within the Works in an air-separation installation comprising two low-pressure aggregates of the Linde-Frenkel type.

The nitric acid is obtained by the catalytic oxidation of ammonia at atmospheric pressure in contact apparatus with platinum-rhodium screens. The nitrogen oxides are compressed in centrifugal compressors at a pressure of 3.5 at, air-oxidated and introduced into the absorption columm designed with foaming-layer plates.

The residual nitrogen oxides are removed by a diffusion nozzle.

Ammonium nitrate is manufactured by neutralizing the nitric acid with gaseous ammonia at a pressure of 1.2 at with partial recovery of the reaction heat. The solution obtained is vacuum-concentrated at 82 and 98.5% after which the melt obtained is granulated in towers. The granules are cooled at the bottom of the tower in a fluidised bed and then sack-packed, stored and dispatched to destination.

In addition to the installation belonging to the principal technological flux on the works platform are all the appending and auxiliary buildings required including the central laboratory, the mechanical maintenance work shop, the heating power station, the water treating and cooling station, the residual water treating station, storage rooms, etc.

Within the general plan, the buildings have been grouped into the following zones: the pre-production zone, the production zone, the auxiliary building zone, the storehouse zone. The pipe network laying has been made at ground level. The main pipe bundle longitudinally crosses the Works and branches out to the installations located on both sides. The field covering index is 45%.

The constructions are achieved by modern means mostly prefabricated, plastics-made finishings, etc. The products are almost exclusively dispatched by railway.

The achievement of the "Mureş" Nitric Fertilizer Works at the level of world technics and its commissionment during this year will considerably increase the N fertilizer production of the R.P.R.

I. V. ROBU: **A continuous method for the obtention of phenol, cresols, xylenols and higher phenols in a practically pure state**

Different methods are known for the obtention of penol, cresols, xylenols and higher phenols from the phenolic liquors resulted from the NaOH treatment of the cracking products of hydrocarbons, the pyrolysis of charcoal, of wood and other phenolic residues containing in addition to these products some impurities in suspension or emulsion such as neutral oils and mercaptans or pyridine bases in solution.

The most commonly used method of removing the impurities is the steam stripping by conventional methods.

In view of the low temperature at which the stripping takes place — about 100—105°C — the efficiency of the purification process by stripping is low owing to the fact that at this temperature the vapour pressure of the neutral oils and other impurities especially of those with high boiling points is low too.

Even if the stripping steam consumption is exceedingly high, the low volatility impurities would be only partially if ever distilled.

After treatment with mineral acid, the resulting phenols contain these impurities which are found especially in the heavy fractions obtained in the fractional distillation of phenols. In order to remove all the impurities, a new process (protected by the R.P.R. patent Nr. 42434 and by some foreign patents) based on the steam stripping or distillation at much higher temperature (over 200°C) has been tested.

Summarizing, the invention consists of a continuous process in which the phenolic liquors are passed through a tube furnace (or heat exchanger), in which they are brought to a temperature over the boiling point. The liquors receive the heat required for the practically complete evaporation of the volatile impurities and of a part or the whole water amount after which the biphasic current (vapour-liquid) passes in a separator where atmospheric, subatmospheric and superatmospheric pressure is provided. The two phases are separated in the separator, namely a phase consisting of water vapours, volatile hydrocarbons, pyridine bases and other volatile substances contained in the liquor and the second liquid phase (the melt) consisting of the sodium salts of the respective phenols (melted phenolated) containing also the non-volatile impurities from the liquor. This phase is treated with an acid CO_2, H_2SO_4, etc.) and subjected to fractional distillation for obtaining high-purity phenol, cresols, xylenols and higher phenols.

The characteristic of this process consists in the continuous pumping of the phenolate solution through the pipes of a tube furnace, the working temperature being maintained between 250—350°C. The water is entirely vaporized and the generated overheated steam exerting an inert gas action performs the vaporization of the volatile substances from the anhydrous phenolate melt.

M. Fruchter, V. Mercea and A. Turassy: **A method of processing the anode mud from the electrolytical refining of lead**

In order to improve the present methods of extracting the bismuth, antimony, gold and silver from the muds resulting from lead electrolysis, a new method has been worked out and tested at the Chemical Research Institute. The method described below makes the object of the R.P.R. patent Nr. 47681 registered also abroad.

The anode mud resulted from the electrolytical refining of lead is melted in rotary or electrical shaft furnaces and cast as anodes.

The anodes are introduced into an electrolysis bath in which the electrolyte consists of the fluorinated complex of antimony and ammonium sulphate in aqueous solution. Antimony is separated at the catode, the secondary mud consisting of lead, bismuth, gold and silver is collected at the anode in some sacks, whereas the dissolved copper remains in the electrolyte. For purifying the electrolyte, the copper is cemented with antimony powder and the purified electrolyte is recycled in the electrolysis.

The copper powder resulted from cementing is separated from the electrolyte by filtration and the secondary anode mud is subjected to cupellation for separating the gold, silver and bismuth. The electrolyte concentration is corrected during the electrolysis process by adding sulphatised mud obtained from the heat treatment of a part of the initial mud with concentrated sulphuric acid.

The characteristic of the method consists in the utilization of an original electrolyte (the fluorinated complex of antimony with a pH$=4\pm4.5$) in view of separating antimony electrolytically from a mixture of antimony, bismuth, copper, gold and silver.

The electrolyte contains 40—60 g/l of antimony as a fluorinated complex in the presence of ammonium sulphate used as a buffer solution for maintaining the pH around 4—4.5.

It has been found from the experiments carried out that the antimony percentage resulted from the anode dissolution amounts to up to 80% of the quantity deposited on the catode, the remaining 20% being completed by the dissolution of antimony from the sulphatised mud.

Комбинат азотных удобрений Муреш

Комбинат азотных удобрений Муреш расположен в окрестностях г. Тыргу Муреш. Его продукция частично покроет потребности Трансильвании в азотных удобрениях.

Сырьем для производства аммиака служит газ метан низкого давления, поступающий из трансильванских газопромыслов. На заводе аммиак преобразуется в азотную кислоту, нитрат аммония и аммиачную воду.

Строительство комбината будет осуществлено в течение нескольких последовательных этапов. Производственными мощностями, предусмотренными для первой стадии строительства комбината, в течении текущего года, аявляются:

— 90 000 т /год безводного аммиака; 120 000 т/год разбавленной азотной кислоты. (в пересчете на 100%:) 150.000 т/год нитрата аммония 34% N; 40 000 т/год аммиачной воды (25% NH_3); около 14 500 т/год безводного аммиака (товарного). Синтез-газ, необходимый для производства аммиака, получается посредством окислительной конверсии метана под давлением 16 атм без катализатора, с последующей каталитической конверсией окиси углерода при температуре 400—450 °С. Получаемый сырой синтез-газ очищается от двуокиси углерода промывкой под давлением 14 атм, сначала водой, а затем 5%-й аммиачной водой. Для полного удаления двуокиси углерода производится окончательная промывка гидрокисью натрия. Удаление окиси углерода, остаточного метана и аргона осуществляется промывкой жидким азотом.

Синтез-газ поступает при 12 атм на предварительный катализ, где удаляются следы кислорода и окиси углерода. Чистая смесь водорода и азота сжимается до 325 атм, и направляется на синтез. Реакционное тепло рекуперируется в колоннах для синтеза, причем получается пар под давлением в 16 атм. Рециркуляция синтез-газа осуществляется с помощью турбоциркулятора. Получаемый жидкий аммиак направляется на хранение в охлаждаемые сферические резервуары среднего давления.

Для производства кислорода, необходимого для конверсии метана и азота используемого для промывки окиси углерода, на комбинате предусмотрена установка оборудования для разделения воздуха, оснащенного двумя агрегатами низкого давления типа Линде-Френкеля.

Азотная кислота получается каталитическим окислением аммиака при атмосферном давлении в контактных аппаратах с платиново-родиевыми ситами. Получаемые окислы азота сжимаются в центрифугальных компрессорах под давлением 3,5 атм, окисляются воздухом и направляются в абсорбционную колонну, оснащенную тарелками со пенным слоем. Остаточные окислы азота удаляются через диффузионное сопло.

Азотат аммония производится путем нейтрализации азотной кислоты газообразным аммиаком под давлением 1,2 ат с частичной рекуперацией реакционного тепла. Получаемый раствор концентрируется в вакууме до 82 и 98,5%, после чего расплав гранулируется в башнях. Гранули охлаждаются в нижней части башни в кипящем слое и затем направляются на упаковку в мешки, складируются и отправляются заказчику.

Помимо основных установок технологического потока, на территории завода предусмотрено размещение всех подсобных и дополнительных сооружений, необходимых для нормальной работы комбината. Среди них упоминаем центральную лабораторию, ремонто-механическую мастерскую, теплоэлектростанцию, установку для охлаждения и обработки воды, установку для очистки сточных вод, склады и пр.

В рамках общего плана, здания сгруппированы в следующих зонах: предзаводская зона, производственная зона, зона подсобных сооружений, складская зона. Укладка трубопроводов осуществлена на уровне земли. Основной пучок трубопроводов пересекает комбинат в продольном направлении и разветвляется к расположенным по обеим сторонам установкам. Показатель застроенности участка равен 45%.

Строительство осуществляется новейшими способами, в основном из сборных строительных изделий, отделка производится с использованием пластмасс и т.д. Установки, размещаемые на открытом воздухе, сооружаются с помощью металлических каркасов. Продукция отправляется заводом почти полностью по железной дороге.

Строительство комбината азотных удобрений Муреш на уровне мировой техники и его вступление в строй в течение текущего года внесут существенный вклад в дело повышения выпуска азотных удобрений в Румынии.

И. В. Робу: **Непрерывный способ получения практически чистого фенола, крезолов, кисленолов и высших фенолов**

Известны различные способы получения фенола, крезолов, ксиленолов и высших фенолов из фенольных жидкостей, получаемых при обработке едким натрием продуктов крекинга углеводородов, при пиролизе каменного угля и древесины, а также из других фенольных отходов, содержащих наряду с этими продуктами взвешенные или эмульгированные примеси, как например, нейтральные масла и меркаптаны или пиридиновые основания в растворе.

Наиболее широко применяемым способом удаления примесей является разгонка паром по условным методам.

Вследствие низкой температуры, при которой проводится разгонка — около 100—105 °С — эффективность процесса очистки невелика, так как при этой температуре давление паров нейтральных масел и остальных примесей, особенно примесей с высокой температурой кипения, незначительно.

Даже если расход пара для разгонки является исключительно высоким, примеси, отличающиеся незначительной испаряемостью, удаляются в небольшом размере или совершенно не увлекаются.

После обработки минеральной кислотой получаемые фенолы содержат эти примеси, находящиеся особенно в тяжелых фракциях, получаемых при фракционированной разгонке фенолов.

Для удаления всех примесей был испытан новый способ, являющийся предметом румынского патента № 42434, а также зарубежных патентов, основанных на разгонке или увлечении паром при более высоких температурах (свыше 200 °С).

В основном изобретение описывает непрерывный способ, в котором фенольные жидкости проходят через трубчатую печь (или теплообменник), где они достигают температуру выше соответствующих температур кипения. Жидкости получают тепло, необходимое для практически полного испарения летучих примесей и части или всего количества содержимой воды, после чего двухфазный поток (пар-жидкость) пропускается через сепаратор, находящийся под атмосферным, податмосферным и надатмосферным давлением. В сепараторе обе фазы разделяются, а именно: образуется одна фаза водяных паров, летучих углеводородов, меркаптанов, пиридиновых оснований и прочих летучих содержащихся в жидкости веществ, а также вторая жидкая фаза (расплав), состоящая из натриевых солей соответствующих фенолов (фенолаты в расплавленном состоянии), содержащая также нелетучие примеси из жидкости. Эта фаза обрабатывается кислотой (CO_2, H_2SO_4 и др.) и подвергается фракционированной разгонке для получения высокочистых фенола, крезолов, ксиленолов и высших фенолов.

Особенность этого способа состоит в том, что раствор фенолатов непрерывно прокачивается по трубам трубчатого подогревателя, при рабочей температуре в пределах между 250—350 °С. Вода испаряется полностью, а получаемый перегретый пар, действуя в качестве инертного газа обусловливает испарение летучих веществ из безводного фенолатного расплава.

Коллектив: М. Фрухтер, В. Мерча и А. Турасси: **Способ обработки анодного шлама, получаемого при электролитическом рафинировании свинца**

В целях усовершенствования существующих методов использования висмута, сурьмы, золота и серебра из шламов получаемых при электролизе свинца, в Институте ИЧЕХИМ разработан и испытан новый способ, являющийся предметом румынского патента № 47681, зарегистрированного также за рубежом.

По этому способу, анодный шлам, получаемый при электролитическом рафинировании свинца, плавится во вращательной или электрической печи в ванне и отливается в виде анодов.

Аноды вводятся в электролитическую ванну, в которой электролит состоит из фторированного комплекса сурьмы и сульфата аммония в водном растворе. На катоде отделяется сурьма, а на аноде в мешочках собирается вторичный шлам, состоящий из свинца, висмута, золота и серебра, причем в электролите медь остается в растворенном виде. Для очистки электролита от меди, свинец цементируется порошком сурьмы, а очищенный электролит снова возвращается на электролиз.

Получаемый при цементации медный порошок отделяется от электролита фильтрацией, а вторичный анодный шлам подвергается купелированию для разделения золота, серебра и висмута.

Концентрация электролита корректируется во время электролиза добавлением сульфатированного шлама, получаемого в результате горячей обработки части исходного шлама концентрированной серной кислотой.

Характеристика способа состоит в том, что применяется оригинальный электролит (фторированный комплекс сурьмы с pH=4±4,5) для отделения сурьмы электролитическим путем из смеси сурьмы, висмута, меди, золота и серебра.

Электролит содержит сурьму в соотношении 40—60 г/л, в виде фторированного комплекса в присутствии сульфата аммония, используемого в качестве буферного раствора для поддержания значения pH на уровне около 4—4,5.

Благодаря проведенным опытам установлено, что процент сурьмы, получаемой в результате растворения анодов, достигает 80% количества отложившейся на катоде сурьмы, а остальные 20% дополняются растворением сурьмы из сульфатированного шлама.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

OR SZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

TOVARĂȘULUI GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ ÎI PĂSTRĂM O AMINTIRE DE NEUITAT

Moartea prematură a tovarășului Gheorghe Gheorghiu-Dej, a cărui activitate neobosită este strîns legată de măreţele transformări revoluţionare înfăptuite de clasa muncitoare şi de masele largi ale poporului sub conducerea partidului, a constituit o pierdere dureroasă pentru întregul popor. În activitatea neobosită depusă de tovarășul Gheorghiu-Dej pentru construirea socialismului şi înflorirea patriei noastre, dezvoltarea necontenită şi multilaterală a industriei chimice a constituit o preocupare de prim ordin.

Încă la Congresul I al Partidului Muncitoresc Romîn din februarie 1948 tovarășul Gheorghe Gheorghiu-Dej arăta că « datorită condiţiilor naturale favorabile din ţara noastră, avem posibilitatea să creăm o puternică industrie chimică bazată pe gaz metan, petrol, cărbune şi sare».

Pe baza acestor directive industria chimică din ţara noastră a cunoscut o dezvoltare rapidă încă din primii ani de economie planificată, volumul producţiei globale crescînd în perioada 1948—1950 cu 68%.

Pe baza acestor directive, în anii primului plan cincinal industria chimică a cunoscut o dezvoltare impetuoasă prin construirea a numeroase uzine noi şi prin dezvoltarea şi modernizarea celor existente, astfel că la sfîrşitul acestui cincinal producţia de chimicale a fost de cinci ori mai mare decît în 1938.

În raportul de activitate al Comitetului Central al Partidului Muncitoresc Romîn la Congresul al II-lea al partidului prezentat la 23 decembrie 1955, tovarășul Gheorghe Gheorghiu-Dej spunea:

« Ţara noastră are toate condiţiile necesare pentru dezvoltarea unei puternice industrii chimice.

În primul rînd Romînia are însemnate bogăţii naturale de ţiţei, gaz metan, cărbune, stuf, lemn, sare, minereuri neferoase şi nemetalifere, care constituie

MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT

o bază bogată și variată pentru dezvoltarea industriei chimice.

În al doilea rînd, avem cadre competente și entuziaste de ingineri și specialiști în chimie, care își ridică neîncetat nivelul cunoștințelor tehnice-științifice. S-a creat posibilitatea de a acoperi nevoile de forțe de muncă ale industriei chimice prin pregătirea lor în întreprinderile și institutele chimice existente, precum și în ramurile înrudite.

În al treilea rînd este asigurată energia electrică necesară prelucrării acestor valoroase bogății naturale și îndeosebi energia electrică ieftină produsă de hidrocentrale.

În al patrulea rînd industria construcțiilor de mașini existentă în țara noastră poate realiza o mare parte din sarcina de construire a instalațiilor și agregatelor necesare industriei chimice. Toate aceste condiții asigură posibilitatea dezvoltării într-un ritm accelerat a industriei chimice în R.P.R.

În primul cincinal producția industriei chimice a crescut de aproape trei ori. În anii care urmează vom dezvolta ramurile principale ale industriei chimice, și în primul rînd industria petrochimică, ramură importantă care prelucrează produsele petrolifere.

Gazele de rafinărie rezultate prin prelucrarea petrolului — spunea tovarășul Gheorghe Gheorghiu-Dej în decembrie 1955 — sînt folosite astăzi drept combustibil.

În 1955 valoarea gazelor de rafinărie care s-au consumat drept combustibil reprezenta doar 45 000 000 lei; dacă aceeași cantitate de gaze ar fi fost prelucrată în produse chimice s-ar fi obținut o producție de 800 000 000 lei.

Folosind gazele de cracare din industria petroliferă se va construi un mare combinat de cauciuc sintetic cu o capacitate de 50 000 t/an, care va da în 1960 o producție de 10 000 t. În afară de cauciuc, acest combinat va produce o serie de alte semifabricate valoroase, necesare industriei chimice.

Prin industria petrochimică se vor valorifica la un nivel înalt toate derivatele petrolifere și se va obține, pe lîngă benzine și uleiuri superioare celor produse azi, și o gamă mare de produse chimice necesare industriei și agriculturii.

Gazul metan, spunea tovarășul Gheorghiu-Dej, va fi folosit mai mult decît pînă acum ca materie primă pentru industria chimică. El este cea mai ieftină materie primă pentru fabricarea maselor plastice și pentru îngrășămintele azotoase, care vor fi produse în cantități însemnate.

Pentru realizarea unor recolte bogate, industria chimică va produce în 1960 de 4—5 ori mai multe îngrășăminte minerale și va lărgi cantitativ și pe sortimente producția chimicalelor necesare combaterii dăunătorilor în agricultură.

Se vor produce noi coloranți de calitate superioară, se va lărgi gama de produse chimico-farmaceutice, acordîndu-se o atenție deosebită antibioticelor.

O altă ramură a industriei chimice, industria de celuloză, se va dezvolta în al doilea cincinal pe baza unei noi materii prime, stuful din Delta Dunării, spunea tovarășul Gheorghe Gheorghiu-Dej în Raportul de activitate al C.C. al P.M.R. la Congresul al II-lea al partidului. Pînă azi — se menționează în raport — producția de celuloză a țării noastre se bazează pe un material foarte prețios, lemnul de rășinoase, din care se consumă în acest scop peste jumătate de milion de metri cubi pe an.

Romînia are condiții favorabile pentru dezvoltarea acestei industrii, deoarece stufăriile din deltă sînt compacte, iar calitatea stufului este superioară, îndeosebi în lungimea fibrei și conținutul în celuloză.

În același raport, tovarășul Gheorghiu-Dej arăta că dezvoltarea industriei chimice va permite realizarea unor noi și însemnate materii prime pentru producția bunurilor de consum popular; astfel, fibrele sintetice, care vor putea înlocui mătasea, lîna și bumbacul, sînt în multe privințe superioare fibrelor naturale. Ele au îndeosebi o rezistență mai bună, deci o durabilitate mai mare, au finețe și pot fi frumos colorate. Noile mase plastice produse vor permite producerea de numeroase articole tehnice pentru instalațiile electrice și sanitare, precum și de variate produse de uz casnic».

Directivele trasate de tovarășul Gheorghiu-Dej cu privire la dezvoltarea industriei chimice în cel de-al doilea plan cincinal au fost traduse în fapte pe parcursul celor cinci ani care au trecut.

În Raportul la cel de-al III-lea Congres al Partidului Muncitoresc Romîn din 20 iunie 1960, referindu-se la realizările industriei chimice în cursul celui

de-al doilea plan cincinal, tovarășul Gheorghiu-Dej spunea:

« S-a dezvoltat în ritm susținut industria chimică; au fost construite întreprinderi noi, dotate cu utilaje moderne; s-a dezvoltat producția de îngrășăminte chimice, fire și fibre sintetice, mase plastice, medicamente; sînt în construcție întreprinderi pentru chimizarea produselor petroliere și a gazelor.

În 1960 producția industriei chimice va fi de peste 2,3 ori mai mare decît în 1955, depășind de 11 ori nivelul din 1938 ».

În același raport, referindu-se la dezvoltarea industriei chimice în anii șesenalului, tovarășul Gheorghe Gheorghiu-Dej spunea:

« La cel de-al II-lea Congres al partidului ne-am ocupat în mod deosebit de dezvoltarea industriei chimice.

Marile combinate, dotate cu tehnica cea mai modernă, care se înalță în prezent în diferite regiuni ale țării, permit fabricarea în condiții economice optime a unei mari varietăți de produse chimice, necesare tuturor ramurilor industriale, agriculturii și producției bunurilor de larg consum.

În cadrul planului de 6 ani, industria chimică ocupă un loc de prim ordin, urmînd să-și mărească producția de 3,3 ori, prin alocarea unor fonduri de investiții de circa 20 miliarde lei.

Pe șantierul Combinatului chimic — Craiova.

Producția de îngrășăminte va crește în 1965 de aproape 10 ori față de 1959. Se va lărgi producția chimicalelor necesare combaterii eficace a dăunătorilor din agricultură.

Pentru dezvoltarea industriei cauciucului sintetic și a altor produse de sinteză, se prevede, în afara marelui complex petrochimic de la Borzești, care va intra treptat în funcțiune cu începere din anul acesta, și pe lîngă lărgirea capacităților de producție în întreprinderile existente, punerea în funcțiune a unui nou complex petrochimic la Ploiești și începerea construcției unei noi fabrici de cauciuc sintetic, înlocuitor al cauciucului natural. Este în curs de construcție o

fabrică modernă de anvelope la București, cu o capacitate de 1 milion anvelope pe an, care, împreună cu capacitățile existente, va acoperi toate nevoile țării și va crea disponibilități pentru export.

Prin terminarea Combinatului de la Săvinești și construirea unei fabrici de fibre artificiale la Brăila, se vor lărgi producția și sortimentul firelor și fibrelor chimice necesare industriei textile, ajungîndu-se în 1965 la 47 000 t.

Ținînd seamă de utilizarea tot mai largă a maselor plastice și a rășinilor sintetice în industriile constructoare de mașini, lemnului, în construcții, la ambalarea produselor și la fabricarea bunurilor de consum, producția acestor materiale va ajunge în anul 1965 la peste 95 000 t. Va fi dezvoltată producția unui sortiment variat de asemenea produse, printre care policlorura de vinil, polietilena, acetatul de vinil, polistirenul și altele».

În același raport, Comitetul Central al Partidului, tovarășul Gheorghiu-Dej au trasat liniile directoare ale programului de dezvoltare a industriei chimice în perspectivă, după cum urmează:

« Industria chimică are un rol deosebit în asigurarea economiei naționale cu materii prime și materiale de mare importanță pentru îmbunătățirea calității, lărgirea sortimentelor și ieftinirea produselor industriale și de bunuri de consum. Noile produse sintetice realizate de chimia modernă devin din ce în ce mai mult elementele progresului tehnic și se introduc cu rapiditate în toate ramurile economiei și în viața de fiecare zi. Creșterea rolului chimiei în economie se va reflecta în sporirea ponderii industriei chimice în totalul producției industriale de la peste 7 la sută în 1959 la peste 16 la sută în 1975.

Producția industriei chimice va spori de 13—14 ori; se vor produce 1,5—2 milioane tone îngrășăminte, calculate în substanță activă, reprezentînd 150—200 kg la hectar arabil.

Resursele de materii prime pentru industria cauciucului sintetic, a maselor plastice, a fibrelor și firelor sintetice, a celulozei și hîrtiei ne permit să întrevedem posibilitatea de a realiza în 1975 o producție pe locuitor la nivelul țărilor avansate, acoperind nevoile crescînde ale economiei și ale populației și livrînd pentru export cantități însemnate de produse finite și intermediare valoroase».

Pentru traducerea în viață a tuturor acestor directive, conducerea partidului, în frunte cu tovarășul Gheorghiu-Dej, a urmărit și îndrumat îndeaproape dezvoltarea industriei chimice în fiecare etapă. Analizînd îndeaproape fiecare proiect de dezvoltare sau construire a unei noi unități din cadrul industriei chimice, conducerea de partid și de stat în frunte cu tovarășul Gheorghe Gheorghiu-Dej a urmărit și îndrumat pe teren modul de desfășurare a construcției noilor uzine, dînd cu acest prilej indicații prețioase. Astfel, în luna noiembrie 1963, conducătorii de partid și de stat în frunte cu tovarășul Gheorghe Gheorghiu-Dej au vizitat marile șantiere ale industriei chimice din regiunile Argeș, Oltenia, Bacău, Ploiești și București, ca Uzina de alumină de la Slatina, Combinatul chimic-Craiova, Combinatul de îngrășăminte cu azot-Piatra-Neamț, Uzina de fibre sintetice de la Săvinești, Combinatul de cauciuc sintetic și produse petrochimice din orașul Gheorghe Gheorghiu-Dej, Combinatul chimic-Borzești, Rafinăria Brazi și Combinatul petrochimic din imediata vecinătate a rafinăriei, Combinatul de îngrășăminte chimice de la Turnu Măgurele.

Îndrumările date de tovarășul Gheorghiu-Dej pe marile șantiere ale industriei chimice, în vederea realizării în cele mai bune condiții și la un nivel calitativ cît mai înalt a capacității de producție planificate, au constituit un nou imbold în muncă pentru muncitorii, inginerii și tehnicienii din industria chimică.

La durerea provocată întregului popor de moartea prematură a tovarășului Gheorghe Gheorghiu-Dej, maselor largi de oameni ai muncii din industria chimică li se adaugă amintirea vie, de neuitat a acestui conducător iubit al partidului și al statului care, cu toată activitatea multilaterală pe care a depus-o, s-a preocupat și a îndrumat în mod permanent dezvoltarea industriei chimice din țara noastră.

OBȚINEREA INSECTICIDULUI DE TIP MALATION ÎN INSTALAȚIE-PILOT

Leforditva
8078 V12/65

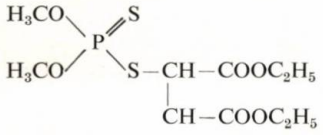
Construirea și punerea în funcțiune la fabrica « Sinteza » — Oradea a instalației-pilot pentru producerea insecticidului de tip Malation (denumire comună) contribuie la lărgirea sortimentului de insecticide destinat agriculturii și pomiculturii, alături de celelalte sortimente de substanțe insecticide care se fabrică în R.P.R.

Tehnologia acestui produs a fost realizată pe baza cercetărilor de laborator efectuate la ICECHIM în perioada 1961—1962. Paralel cu efectuarea cercetărilor de laborator, s-a trecut și la proiectarea instalației-pilot de către atelierul de proiectări din ICECHIM.

În articol se menține denumirea de Malation pentru produsul experimental Carbetox.

Experimentările biologice și toxicologice referitoare la stabilirea dozelor de aplicare și la măsurile de protecția muncii au fost efectuate de Institutul central de cercetări agricole (I.C.C.A.) și Institutul de igienă în colaborare cu Sectorul de control agrobiologic din ICECHIM.

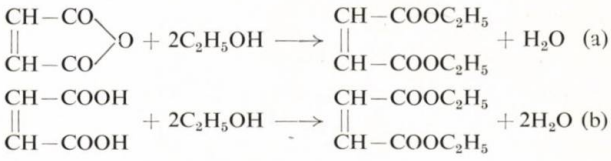
Insecticidul Malation este un derivat organo-fosforic—O,O-dimetil-*S*-(1,2-dicarbetoxietil)-ditiofosfat—avînd acțiune specifică de contact și următoarea formulă chimică:



Produsul, după condiționare, este utilizat ca insecticid pentru combaterea păduchelui de San-José, în tratamente de vară, precum și pentru distrugerea unor specii de *Tetranychidae*, care au luat o mare dezvoltare în pomicultură și viticultură. Sfera largă de aplicare a acestui insecticid se completează prin întrebuințarea sa în combaterea dăunătorilor din sere și depozitele de cereale. Compatibilitatea insecticidului Malation cu numeroase insecticide, fungicide și îngrășăminte, precum și toxicitatea sa redusă față de om și animale cu sînge cald (LD_{50} = 1 845 mg/kg corp) sînt calități ale acestui produs, care determină cea mai largă utilizare dintre compușii organofosforici după Paration (LD_{50} = 19 mg/kg corp). De asemenea insecticidul Malation nu este toxic pentru pești.

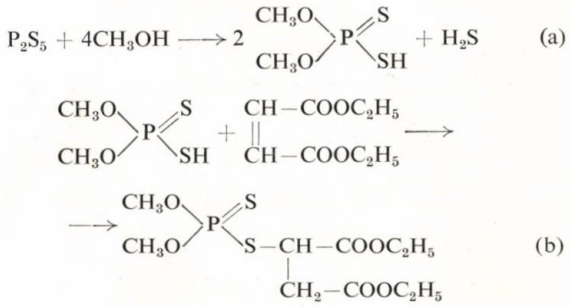
Reacțiile chimice care stau la baza fazelor de fabricație a insecticidului Malation sînt următoarele:

1. Prepararea esterului dietilmaleic. Acest produs intermediar se obține prin esterificarea anhidridei sau acidului maleic cu alcool etilic, în prezență de acid sulfuric drept catalizator. Eliminarea apei rezultate din reacție se face prin distilarea azeotropă, utilizîndu-se benzenul ca al treilea component:



După îndepărtarea benzenului și a unei părți din excesul de alcool etilic, masa de reacție acidă se neutralizează cu sodă calcinată, se filtrează și apoi se distilă sub vid esterul dietilmaleic.

2. Condensarea esterului dietilmaleic cu acidul dimetilditiofosforic. Această dublă reacție are loc într-o singură fază și se realizează prin tratarea pentasulfurii de fosfor, în mediu de solvent organic, cu un amestec de ester dietilmaleic și metanol. În prima etapă reacționează metanolul cu pentasulfura de fosfor, formînd acidul dimetilditiofosforic și hidrogen sulfurat, care se spală în contracurent cu o soluție alcalină. Acidul dimetilditiofosforic este condensat, în a doua etapă, cu esterul dietilmaleic, cu formarea de Malation brut:



3. Filtrarea și purificarea Malationului brut. Masa de reacție rezultată de la condensare este filtrată de resturile de pentasulfură de fosfor nereacționate și apoi purificată prin spălări alternative cu soluții de saramură și cu o soluție alcalină. După decantare și separare de stratul apos, stratul de Malation în solvent organic este trecut la faza de condiționare.

4. Condiționarea Malationului tehnic. În vederea aplicării pe teren, produsul tehnic se condiționează sub două forme, și anume: concentrat emulsionabil și aerosol rece.

Prima formă are utilizări majore în agricultură, pomicultură și legumicultură, iar cea de-a doua în silvicultură și în sere.

Pentru condiționarea sub formă de concentrat emulsionabil, produsul tehnic este diluat cu un amestec de solvent organic și un emulgator pe bază de produși de condensare ai oxidului de etilenă, astfel încît să se obțină un produs a cărui emulsie în apă să fie stabilă minimum 4 ore.

Controlul compoziției finale a produsului se face analitic, cu ajutorul unei metode colorimetrice recomandată de Normele Organizației Mondiale a Sănătății.

Conform normelor de recepție stabilite, concentratul emulsionabil trebuie să conțină 35—37% O,O-dimetil-*S*-(1,2-dicarbetoxietil)-ditiofosfat.

Pentru condiționarea sub formă de aerosol rece, produsul tehnic obținut este amestecat cu motorină și ulei mineral 111, astfel ca produsul final să conțină 15% O,O-dimetil-*S*-(1,2-dicarbetoxietil)-ditiofosfat.

Avîndu-se în vedere compatibilitatea Malationului cu alte insecticide și în scopul de a mări numărul dăunătorilor care se combat cu acest produs, s-au realizat și două produse mixte, amestecuri de Malation cu detexan. Aceste produse sînt:

— Concentrat emulsionabil mixt cu 10% O,O-dimetil-*S*-(1,2-dicarbetoxietil)-ditiofosfat și 20% detexan. Acest produs se prepară prin amestecarea soluției de Malation în solvent organic cu o soluție de detexan în toluen, cu adaos de un emulgator pe bază de amestec sinergetic de compus anionic cu neionic.

— Aerosol rece mixt cu 5% O,O-dimetil-*S*-(1,2-dicarbetoxietil)-ditiofosfat și 10% detexan. Produsul se obține prin diluarea soluției de Malation în solvent organic cu o soluție de detexan în motorină și adaos de ulei mineral 111 pentru mărirea adezivității pe frunze.

Fabricarea insecticidului Malation (fig. 1) are loc după cum urmează: în blazul de esterificare *4*, prevăzut cu gură de vizitare, sticlă de nivel, serpentină de încălzire cu abur și răcire cu apă, coloană de distilare cu umplutură ceramică, schimbător de căldură și separator de straturi, se încarcă din vasele de măsură *3/I* și *3/II* alcoolul etilic și, respectiv, benzenul, iar prin gura de încărcare se introduc anhidrida maleică și acidul sulfuric. Se încălzește blazul, și cînd la termometrul din vîrful coloanei se atinge temperatura necesară, începe să distile amestecul azeotrop ternar apă—benzen—alcool etilic. Acest azeotrop distilă pînă la eliminarea totală a apei din sistem, cînd începe distilarea azeotropului binar alcool etilic — benzen, corespunzătoare unei temperaturi diferite de cea de la capul coloanei. Azeotropul ternar se colectează și, după adăugarea unei mici cantități de benzen, se redistilă în scopul recuperării alcoolului etilic. Azeotropul binar se prinde în vasul de măsură *3/II* și, după analizarea compoziției, se reutilizează la șarja următoare de esterificare.

O parte din excesul de alcool etilic se distilă în continuare pe coloana cu umplutură și se prinde tot în vasul de măsură *3/II*, al cărui conținut se valorifică, după analiză, la șarjele următoare de esterificare.

Masa esterificată acidă se neutralizează în vasul de neutralizare *37*, prevăzut cu agitare.

După neutralizare, masa esterificată este filtrată sub presiune prin filtrul *38* și apoi trecută prin cădere liberă în blazul *8*. În acest blaz se distilă restul de alcool etilic în exces, la presiunea atmosferică și apoi, sub vid, esterul dietilmaleic. Excesul de alcool etilic se prinde în vasul de măsură *3/III*, iar esterul dietilmaleic în vasul de măsură *11*.

Esterul dietilmaleic este ulterior amestecat cu metanol în vasul de amestecare *15*, prevăzut cu agitare.

În vasul de condensare *17*, prevăzut cu agitator de tip impeller, condensator, termometru dilatometric, gură de încărcare și știuț de evacuare la partea inferioară, se încarcă pentasulfura de fosfor și solventul organic. După o prealabilă încălzire a amestecului de pentasulfură de fosfor și solvent organic se începe alimentarea reactorului cu amestecul de dietilmaleat și metanol. Debitul de alimentare se citește la rotametrul *16*. Cînd alimentarea reactorului cu amestecul arătat este terminată, se trece la desăvîrșirea reacției de condensare.

După terminarea reacției de condensare, masa de reacție se răcește, se filtrează sub vid de pentasulfura de fosfor reziduală și apoi, prin intermediul vasului-tampon faolitat *24/I*, se transvazează cu presiune de bioxid de carbon în vasul de spălare *27/I*. Vasul de spălare este prevăzut cu agitator, știuț de evacuare și lanternă pentru separarea straturilor.

Din vasele *25/I* și *25/II* se introduc alternativ, peste soluția de Malation, soluțiile de saramură și de neutralizare necesare fazei de spălare. Introducerea acestor soluții se face cu ajutorul pompei *21/II*, prin intermediul filtrului-lentilă *26*.

După terminarea fazei de spălare și îndepărtarea completă a stratului apos, se stabilește *p*H-ul soluției de Malation la o valoare optimă, și apoi soluția este trecută la condiționare. În cazul în care soluția este acidă se aplică, după nevoie, încă una sau două spălări.

Condiționarea produsului are loc în vasul *27/II*, identic cu vasul de spălare. Funcție de forma de condiționare dorită, din vasele de măsură respective se introduc solvent organic, motorină sau soluție de detexan, și după omogenizarea conținutului din vas acesta este trecut la cîntărire și ambalare.

Sub formele actuale de condiționare, produsul Malation se utilizează ca insecticid în agricultură, pomicultură, legumicultură și silvicultură.

Pentru extinderea utilizării Malationului în scopuri cît mai diverse se preconizează și alte moduri de condiționare, astfel încît el să fie utilizat ca insecticid de uz casnic și uz zooveterinar.

Insecticidul Malation a fost experimentat biologic sub formă de concentrat emulsionabil pe teste de laborator, pe microparcele și în cîmp.

În laborator, experimentarea s-a făcut pe *Musca domestica*, *Calandra granaria* și *Tribolium confusum*. Pentru toate testele, Malationul aplicat în doză de 0,3% a dat o mortalitate de 100% după 24—48 de ore.

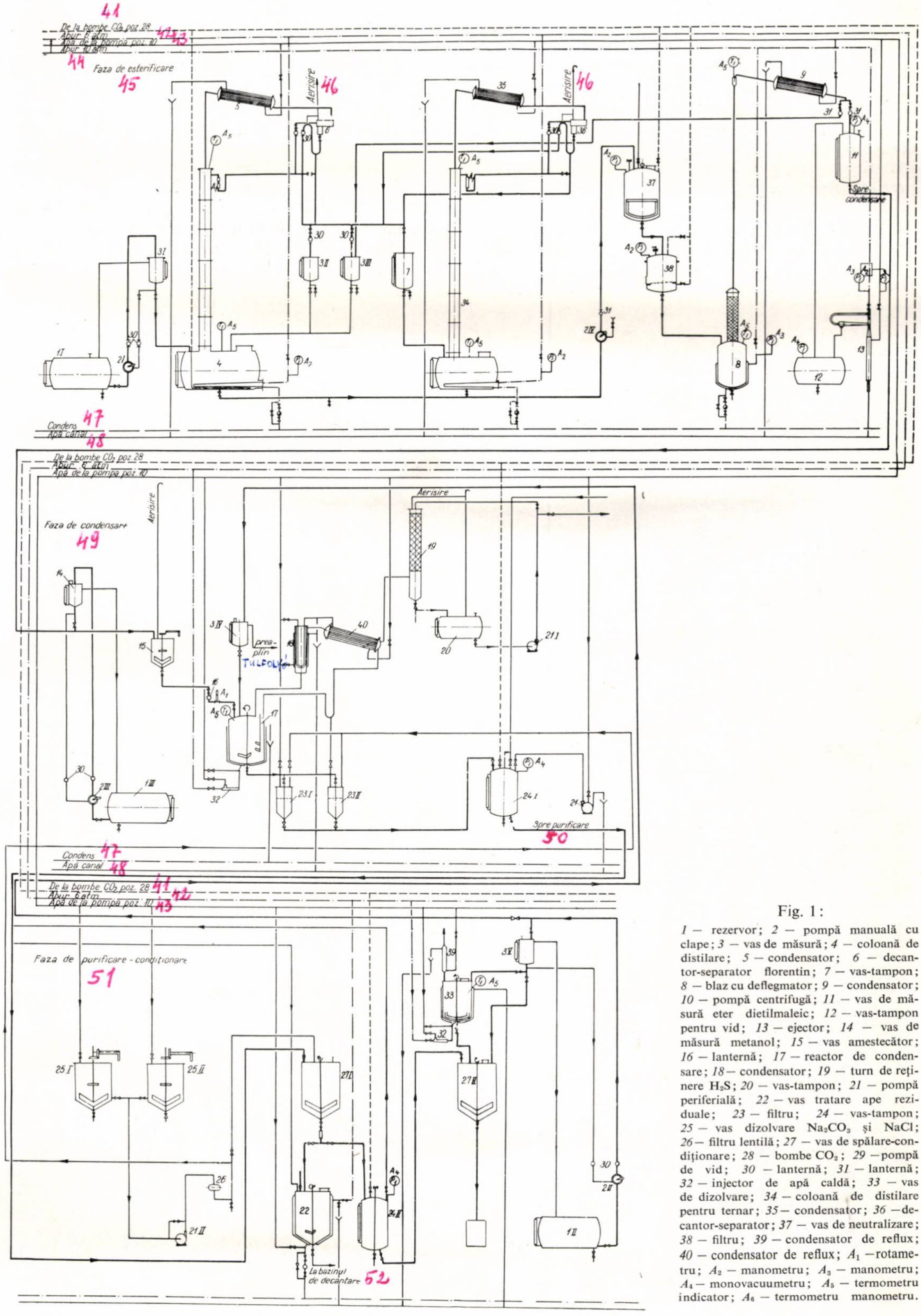


Fig. 1:

1 — rezervor; *2* — pompă manuală cu clape; *3* — vas de măsură; *4* — coloană de distilare; *5* — condensator; *6* — decantor-separator florentin; *7* — vas-tampon; *8* — blaz cu deflegmator; *9* — condensator; *10* — pompă centrifugă; *11* — vas de măsură eter dietilmaleic; *12* — vas-tampon pentru vid; *13* — ejector; *14* — vas de măsură metanol; *15* — vas amestecător; *16* — lanternă; *17* — reactor de condensare; *18* — condensator; *19* — turn de reținere H_2S; *20* — vas-tampon; *21* — pompă periferială; *22* — vas tratare ape reziduale; *23* — filtru; *24* — vas-tampon; *25* — vas dizolvare Na_2CO_3 și NaCl; *26* — filtru lentilă; *27* — vas de spălare-condiționare; *28* — bombe CO_2; *29* — pompă de vid; *30* — lanternă; *31* — lanternă; *32* — injector de apă caldă; *33* — vas de dizolvare; *34* — coloană de distilare pentru ternar; *35* — condensator; *36* — decantor-separator; *37* — vas de neutralizare; *38* — filtru; *39* — condensator de reflux; *40* — condensator de reflux; A_1 — rotametru; A_2 — manometru; A_3 — manometru; A_4 — monovacuumetru; A_5 — termometru indicator; A_6 — termometru manometru.

Pe microparcele Malationul s-a experimentat în combaterea insectelor *Tetranychus urticae*, *Brevicoryne brassicae* și *Hyalopterus arundinis*. Utilizat în concentrație de 0,3—0,4%, Malationul a dat o mortalitate de 98—100% la toate cele trei insecte test.

Atît din experiențele de laborator cît și din cele efectuate pe microparcele a rezultat că insecticidul Malation, sub formă de concentrat emulsionabil, nu prezintă fitotoxicitate și are aderență bună pe plante.

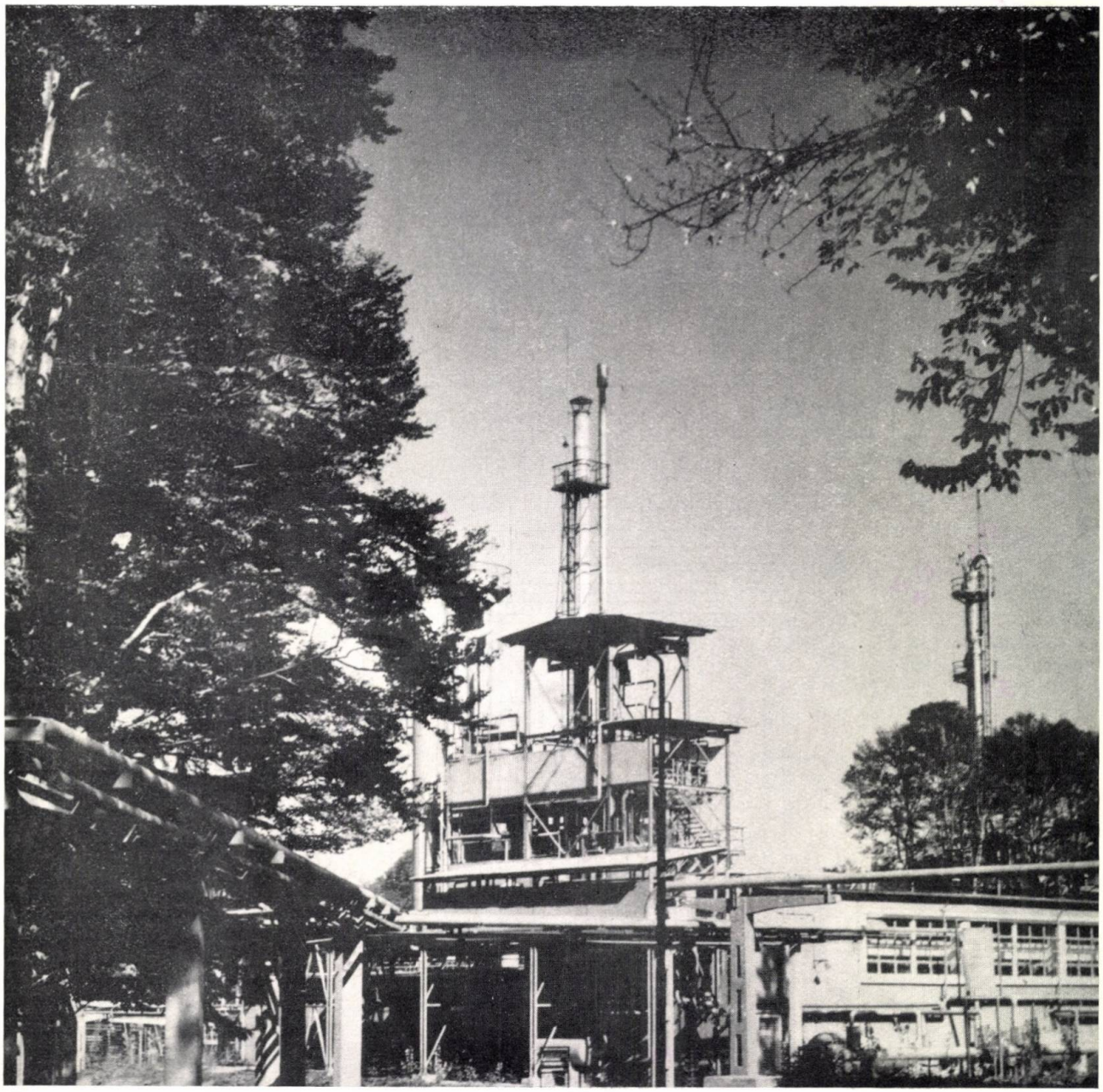
De asemenea produsul a emulsionat bine și a prezentat o remanență de circa două săptămîni.

În cîmp, concentratul emulsionabil Malation a fost încercat în combaterea afidelor, acarienilor, viermelui mărului și viermelui prunului, în livezi de pruni, meri și piersici.

Încercările s-au făcut comparativ cu produsul de import « Ekatox ». În urma încercărilor făcute a rezultat că produsul Malation, în doză de 0,3%, are o eficacitate de 100% în combaterea afidelor și a acarienilor etc.

În urma rezultatelor obținute produsul Malation, sub formă de concentrat emulsionabil, a fost omologat pentru utilizare în producție. Menționăm că sînt în curs experimentări pentru utilizarea insecticidului Malation în silvicultură, sub formă de aerosol.

Instalația de metanol de la Combinatul chimic—Victoria.



I. Peteu

VARIAȚII ÎN COMPOZIȚIA SODEI ÎN TIMPUL DEPOZITĂRII

La ieșirea din calcinator soda se prezintă sub forma unui praf alb, afînat, care nu se aglomerează. Fiind higroscopică, absoarbe însă apă, pe urmă bioxid de carbon din aer și se degradează din punctul de vedere al compoziției dinamice, căpătînd și tendința de a se aglomera sub formă de bulgări.

Studiind variația compoziției sodei sub acțiunea agenților atmosferici în timpul depozitării sau al transportului, se naște întrebarea dacă soda degradată în urma unei depozitări necorespunzătoare sau la durată prea mare se poate deosebi de soda insuficient calcinată.

În cele ce urmează vor fi examinate cele două aspecte ale problemei.

În conformitate cu normele, soda se obține la un conținut de peste 98% Na_2CO_3.

Practica arată că soda, avînd o compoziție de 99,25% Na_2CO_3, 0,50% NaCl, 0,15% $NaHCO_3$, după șase luni de depozitare în condiții corecte își schimbă compoziția, ajungînd la 94,38% Na_2CO_3, 0,49% NaCl și 0,66% $NaHCO_3$. De asemenea se mai observă că greutatea sacului, care inițial a fost de 50 kg, a crescut la 53,4 kg, iar alcalinitatea relativă a scăzut. Dacă această sodă, degradată prin acțiunea agenților atmosferici, este din nou calcinată pînă la eliminarea completă a apei și descompunerea bicarbonatului de sodiu format, compoziția va fi din nou aceeași ca și în momentul ieșirii din fabricație.

În tabela 1 sînt comparate analizele unor probe de sodă ușoară luate din mijlocul și de la marginea sacului, după 3, 6 și 9 luni de depozitare.

Se observă că la mijlocul sacului, chiar după 9 luni de depozitare, compoziția sodei a rămas neschimbată atîta timp cît compoziția sodei la marginea sacului a variat în urma absorbției apei și a bioxidului de carbon. În același timp, greutatea specifică aparentă a sodei la marginea sacului a crescut și ea.

Tabela 1

Determinat	Mijlocul sacului	Marginea sacului după		
		3 luni	6 luni	9 luni
Na_2CO_3, %	99,25	94,38	90,70	89,22
$NaHCO_3$, %	0,15	0,66	2,84	4,08
NaCl, %	0,50	0,49	0,48	0,47
Na_2SO_4, %	—	—	—	—
Fe_2O_3, %	0,003	0,003	0,003	0,003
Substanțe insolubile, %	0,06	0,06	0,06	0,06
H_2O, %	—	4,40	5,90	6,20
Greutatea specifică aparentă	0,546	0,572	0,583	0,590
Greutatea sacului, kg	50	52,3	53,4	53,9

Pentru a se putea studia variația compoziției sodei sub acțiunea agenților atmosferici, apă și bioxid de carbon, s-a înlăturat influența protectoare a amba-

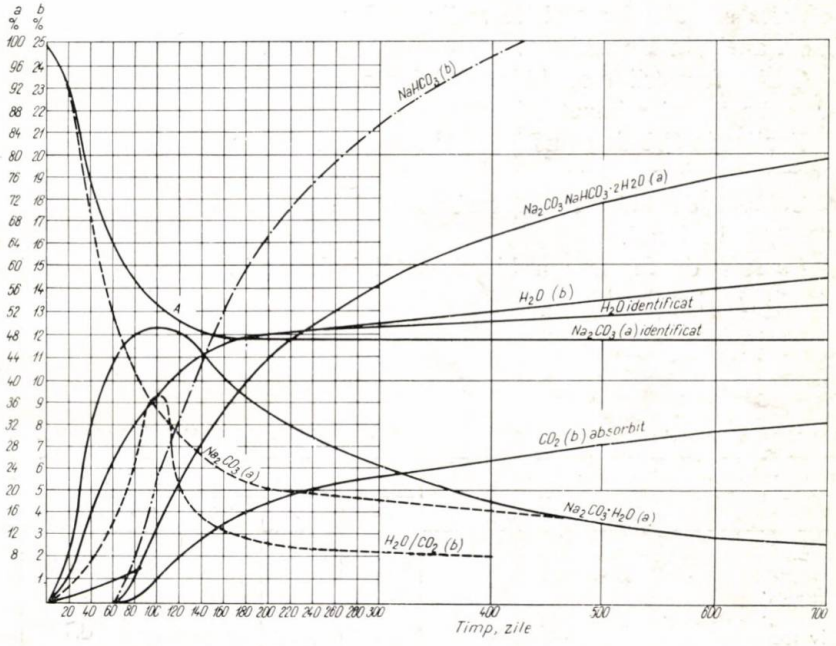


Fig. 1. Variații în compoziția sodei în timpul depozitării.

Tabela 2

DETERMINĂRI ANALITICE

	Zile depozitare										
	60	80	100	120	200	300	400	500	1 000	1 500	1 800
Na_2CO_3	93,0	89,41	84,74	80,76	70,79	65,42	62,31	59,53	51,12	48,30	47,05
$NaHCO_3$	0	1,78	5,05	8,13	16,40	21,37	24,38	26,96	34,17	35,91	36,44
H_2O identificat	6,3	8,10	9,50	10,40	12,10	12,40	12,60	12,80	14,00	15,20	15,80
CO_2 absorbit	0	0,47	1,33	2,14	4,32	5,63	6,42	7,10	8,97	9,45	9,60
Diverse	0,713	0,713	0,713	0,713	0,713	0,713	0,713	0,713	0,713	0,713	0,713

lajului (sac de hîrtie cu cinci foi), și soda proaspăt calcinată s-a întins într-un strat gros de 10 cm într-o încăpere uscată și întunecoasă din pivnița laboratorului. Temperatura în încăpere a variat între 13 și 17°C.

Din această sodă s-au analizat probe luate timp de un an tot la 20 de zile. Rezultatele analitice înscrise în tabelele 2 și 3 au permis să se construiască diagramele din figura 1.

Se observă că la început soda absoarbe apă înainte de a se putea identifica prezența unei absorbții de bioxid de carbon. Absorbția de apă se desfășoară repede, și soda ajunge la un conținut de 12,4% H_2O după 100 de zile de depozitare. După 60 de zile de depozitare începe să se identifice prezența bioxidului de carbon. După 70 de zile a început să poată fi dozat bicarbonatul de sodiu format.

Este probabil că la început se formează monohidratul $Na_2CO_3 \cdot H_2O$, care este hidratul cel mai stabil al carbonatului de sodiu.

Din momentul în care începe absorbția bioxidului de carbon, absorbția de apă continuă în același ritm la formarea complexului de sesquicarbonat de sodiu. Din acest moment absorbția de apă pentru formarea monohidratului de carbonat de sodiu este îngreuiată, deoarece sesquicarbonatul de sodiu se formează pe seama apei din monohidrat.

Curba formării monohidratului începe să scadă, iar curba sesquicarbonatului crește rapid.

Explicația trebuie căutată în căldurile de formare a componenților.

Căldura de hidratare a carbonatului de sodiu este 3,38 kcal/mol.

Căldura de formare a bicarbonatului de sodiu este 20,77 kcal/mol.

Căldura de formare a sesquicarbonatului de sodiu este 44,26 kcal/mol.

Urmărind cele două curbe, cea a absorbției de apă și cea a absorbției de bioxid de carbon, se observă la apă o creștere rapidă în prima perioadă a absorbției — circa 80 de zile — în care timp variația conținutului de apă este de 1,5% la fiecare zece zile, urmată de o creștere tot uniformă, însă mai lentă, în perioada a doua. După circa 1 700 de zile absorbția de apă ajunge la 19,8%.

La bioxid de carbon absorbția se desfășoară mai uniform, ajungînd după 1 700 de zile la 9,6%.

După 1 700 de zile ambele curbe devin asimptotice și totuși crescătoare, tinzînd către cifrele maxime de 19,91% pentru apă și 9,74% pentru bioxid de carbon. La acest conținut soda ar urma să fie integral transformată în sesquicarbonat de sodiu.

Această transformare este confirmată și de variația diferenței dintre cantitățile de apă și de bioxid de carbon absorbite.

Diferență are la 1 700 zile valoarea de 9,8% și este de crezut că va continua să crească pînă la valoarea de 10,17%, cît reprezintă diferența dintre conținutul de apă și de bioxid de carbon din sesquicarbonatul de sodiu pur:

$$1 \cdot {}^1/_2\, Na_2CO_3 + 2 \cdot {}^1/_2\, H_2 + {}^1/_2\, CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 . NaHCO_3 . 2H_2O$$

$$Na_2CO_3 = 106{,}00 = 46{,}88\% = 46{,}88\ \%$$

$$23{,}47\%$$

$$Na_2CO \cdot NaHCO . 2H_2O = \underset{226{,}06}{} \quad NaHCO_3 = 84{,}02 = 37{,}18\% = 9{,}74\ \%$$

$$3{,}97\ \%$$

$$2H_2O = 36{,}04 = 15{,}94\ \%$$

$$\%\, H_2O - \%\, CO_2 = 19{,}91 - 9{,}74 = 10{,}17\%$$

Raportul dintre cantitatea de apă și cantitatea de bioxid de carbon absorbită crește la început

Tabela 3

COMPONENȚA CHIMICĂ CALCULATĂ

	Zile depozitare										
	60	80	100	120	200	300	400	500	1 000	1 500	1 800
Na_2CO_3	55,79	56,41	34,86	28,74	20,50	18,54	16,09	15,46	5,14	0,99	0,34
$Na_2CO_3 \cdot H_2O$	43,50	49,28	50,23	49,15	34,53	24,25	18,00	14,33	8,30	3,82	1,30
$Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$	—	5,60	14,20	21,10	44,26	56,50	65,20	69,50	85,85	94,48	97,65
Diverse	0,713	0,713	0,713	0,713	0,713	0,713	0,713	0,713	0,713	0,713	0,713

foarte repede, ajungînd după 100 de zile la valoarea maximă de 9,4, ca apoi să scadă tot atît de repede la valoarea 3,8. Scăderea ajunge după 1 700 de zile la valoarea 2,1, continuă asimptotic pînă la valoarea teoretică 2,04.

★

După cum s-a arătat, soda calcinată degradată în timpul depozitării are caracteristic conținutul mare de apă și relativ redus de bioxid de carbon; conținutul procentual total de apă absorbită de sodă întrece întotdeauna dublul conținutului procentual de bioxid de carbon absorbit, apropiindu-se de valoarea 2,0, care este limita teoretică în sesquicarbonatul de sodiu pur.

Soda insuficient calcinată conține mai puțină apă decît bioxid de carbon, deoarece la calcinarea bicarbonatului de sodiu brut urmele de amoniac și umiditatea se elimină mai ușor decît are loc descompunerea integrală a bicarbonatului de sodiu. Soda insuficient calcinată poate conține 3—5% bicarbonat de sodiu și o cantitate subunitară de apă. În felul acesta raportul dintre procentul de apă și procentul de bioxid de carbon este subunitar, ceea ce contravine flagrant concluziilor trase pentru soda depozitată timp îndelungat.

Dacă însă soda insuficient calcinată este depozitată timp mai îndelungat, absorbția de apă și transformarea în sesquicarbonat fac ca diferențierea să se facă greu și nu se va mai putea stabili dacă este vorba de sodă insuficient calcinată.

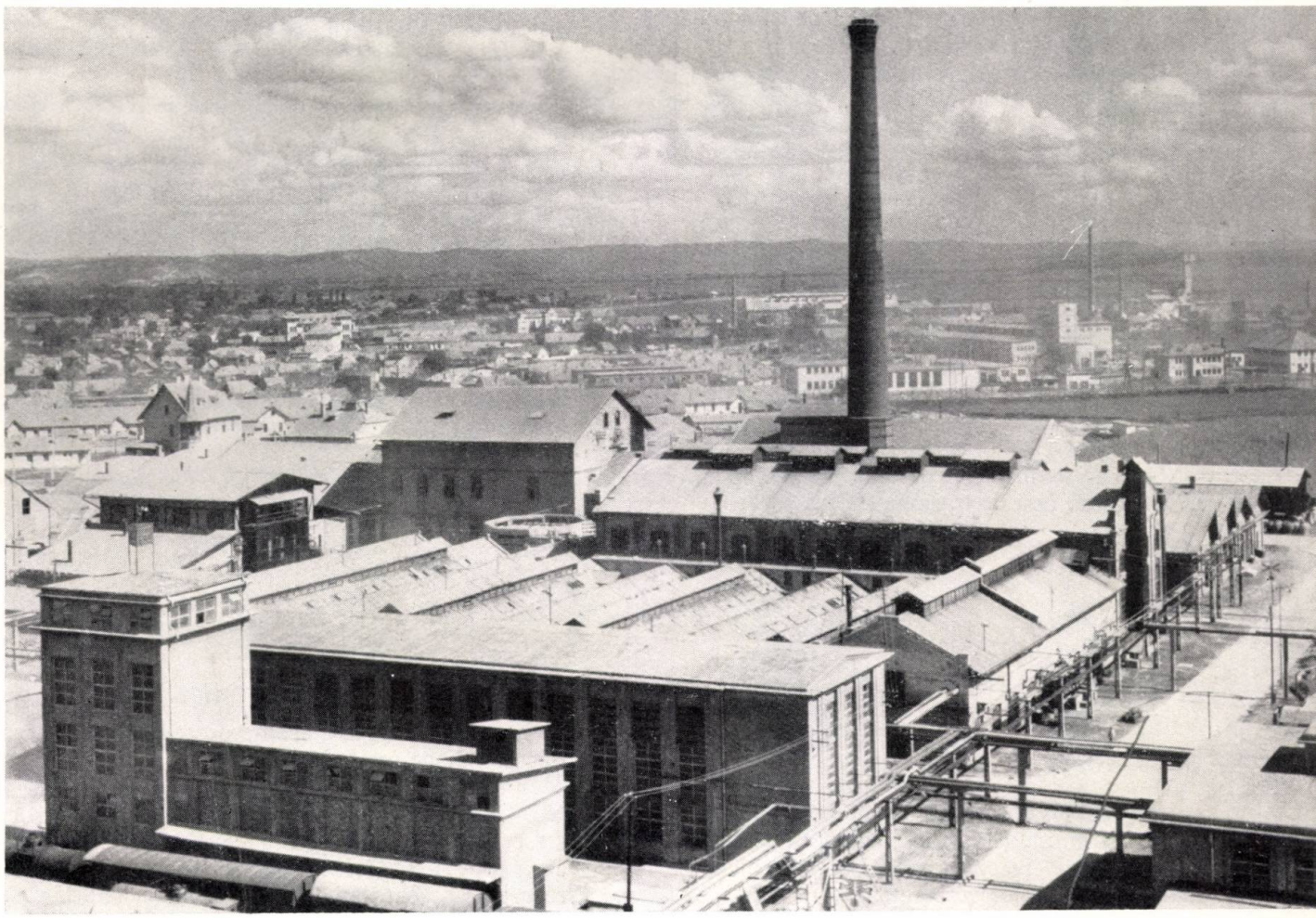
Tabela 4

SODĂ INSUFICIENT CALCINATĂ

Componenți	%
Na_2CO_3	78,32
$NaHCO_3$	19,30
NaCl	0,56
Fe_2O_3	0,004
Apă	1,74
Substanțe insolubile	0,08

Pentru exemplificare în tabela 4 se dă analiza unei probe de sodă insuficient calcinată. Se observă că la un procent destul de mare de bicarbonat de sodiu (19,30%) conținutul de apă este destul de mic (1,74%). Dacă ar fi vorba de o sodă degradată prin depozitare, cantitatea de apă absorbită ar trebui să fie de peste 12,9%.

Uzinele chimice—Turda



I. Bulete și St. Dogaru

OBȚINEREA HEXACLORMELAMINEI DIN MATERII PRIME INDIGENE

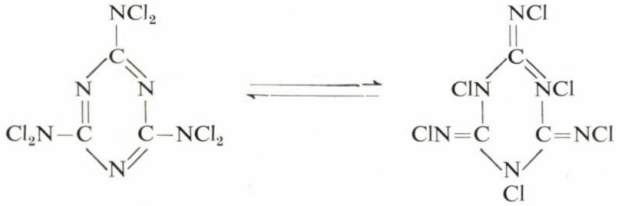
În ultimul timp, o importanță din ce în ce mai mare a căpătat un nou agent oxidant-clorurant: hexaclormelamina. Această substanță are aplicări în diferite domenii, alături de triclormelamină. Este suficient să amintim doar unele dintre utilizările ei, cum ar fi: combaterea putregaiului, la conservarea fructelor și legumelor, restabilirea plasticității cauciucului, obținerea de unguente dezinfectante, neutralizarea substanțelor toxice vezicante de tipul iperitelor.

În lucrarea de față autorii prezintă unele metode de obținere a hexaclormelaminei verificate experimental.

★

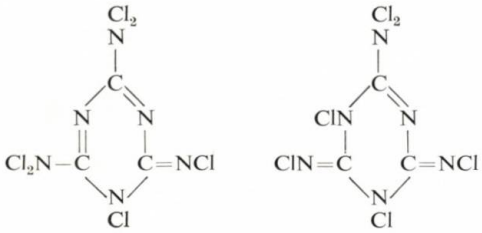
Hexaclormelamina rezultă din substituirea cu clor a tuturor atomilor de hidrogen din molecula de melamină (2,4,6-triamino, 1,3,5-triazină).

Hexaclormelamina se poate prezenta sub două forme de structură, tautomere, hexaclormelamină normală [,24,6-tri (*N*-dicloramino)-1,3,5-triazină] (I) și izohexaclormelamina [2,4,6-tri(*N*-clorimino)-hexahidro-1,3,5-triclortriazină] (II):



(I) (II)

Între aceste forme, mai pot exista alte două forme de structură, însă de tranziție (III) și (IV):



(III) (IV)

Formele sub care se poate prezenta hexaclormelamina în diferitele reacții chimice depind de condițiile acestor reacții (mediu, *p*H), precum și de natura substanțelor reactante.

Toate metodele de obținere a hexaclormelaminei au în vedere clorurarea melaminei cu diferiți agenți de clorurare.

Literatura de specialitate citează două procedee principale de obținere a hexaclormelaminei:

A. Clorurarea melaminei cu clor gazos.

B. Clorurarea melaminei cu hipoclorit de sodiu.

Procedeul *A* se poate executa în două variante, și anume: fie plecînd de la o suspensie de melamină în apă, fie de la o suspensie de melamină în diferiți solvenți ai hexaclormelaminei.

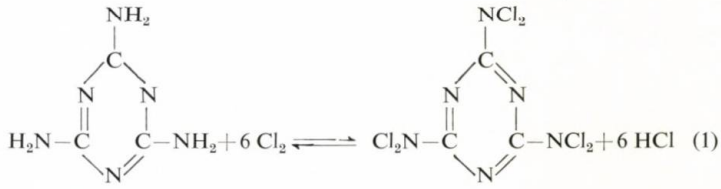
În prima variantă — citată de literatura de specialitate — în suspensia apoasă de melamină se barbotează clor; pentru deplasarea echilibrului reacției în sensul formării hexaclormelaminei se folosește fie un mare exces de clor, fie acetatul de sodiu care leagă acidul clorhidric sub formă de clorură de sodiu.

A doua variantă *B*, definitivată în lucrările efectuate de autori, se poate aplica de obicei atunci cînd se urmărește obținerea unei soluții de hexaclormelamină. În acest caz se face o suspensie de melamină într-un solvent al hexaclormelaminei — inert față de acțiunea clorului — (dicloretan, tetracloretan etc.).

Partea experimentală

Rezultatele încercărilor de laborator pentru obținerea hexaclormelaminei prin cele două procedee sînt prezentate în cele ce urmează.

A. Clorurarea melaminei cu clor gazos are loc conform reacției:



(1)

În prima variantă a acestui procedeu se realizează o suspensie de melamină în apă.

Reacția de clorurare avînd loc în fază eterogenă, se impune realizarea unui volum de reacție cît mai mare, deci a unui exces de apă mărit. De altfel, excesul de apă, diluînd acidul clorhidric rezultat din reacție, va contribui la deplasarea echilibrului în

sensul formării hexaclormelaminei. Tot pentru a favoriza formarea hexaclormelaminei se poate lua un mare exces de clor sau se poate folosi acetatul de sodiu.

*p*H-ul soluției trebuie să fie 6—7, deoarece atît mediul alcalin cît și mediul acid produc descompunerea hexaclormelaminei.

Adăugarea acetatului de sodiu asigură deplasarea echilibrului de reacție în sensul formării hexaclormelaminei, deoarece formează cu acidul clorhidric rezultat din reacție clorură de sodiu și acid acetic:

$$HCl + CH_3COONa \longrightarrow NaCl + CH_3COOH \qquad (2)$$

Acidul acetic, fiind un acid slab, va asigura reacției un *p*H ceva mai mic decît 7. Temperatura optimă de reacție este de 15—20°C.

În condițiile de temperatură și *p*H precizate, și cu exces de clor, melamina se clorurează total cu formarea hexaclormelaminei.

Temperaturile mai ridicate — peste 30°C — favorizează formarea triclormelaminei după una dintre reacțiile:

$$C_3N_6H_6 + 3Cl_2 \rightleftharpoons C_3N_6H_3Cl_3 + 3HCl \qquad (3)$$

$$C_3N_6H_6 + C_3N_6Cl_6 \rightleftharpoons 2C_3N_6H_3Cl_3 \qquad (4)$$

La temperaturi de peste 50°C, reacția (4) se desfășoară total în sensul formării triclormelaminei.

Prin acest procedeu s-a obținut hexaclormelamină cu un randament de 93—97%, după următoarea rețetă:

Într-un balon cu trei gîturi de 6 l, prevăzut cu agitator, refrigerent ascendent și tub de barbotare a clorului, se introduc 3,330 l apă, 287 g acetat de sodiu și 42 g melamină.

Se pornește agitarea, și după cîteva minute se începe admisia clorului cu un debit de aproximativ 0,3 l/min. Măsurarea cantității de clor intrată în reacție se face prin cîntărirea buteliei de clor sau cu un fluometru. Se barbotează o cantitate de 180 g clor.

După terminarea reacției, produsul se filtrează, se spală cu o soluție diluată de acid acetic (2—3%) și se usucă la etuvă la 70°C.

— Efectul termic al acestei reacții este foarte mic, încît nu produce o creștere mai mare de 2—3°C a temperaturii suspensiei. Dacă, totuși, datorită unei absorbții mai puternice a clorului la un debit mai mare decît cel indicat, se constată o creștere a temperaturii, balonul de reacție se va introduce într-un vas cu apă la 15—17°C.

— Pentru a urmări pe timpul desfășurării reacției gradul de clorurare al melaminei, s-a stabilit următoarea metodă de analiză:

Din suspensia apoasă a melaminei și hexaclormelaminei în agitare se iau cu pipeta 15 ml. Se adaugă 30 ml dicloretan și se agită puternic într-un vas conic de 100 ml cu dop șlif.

La începutul reacției, cînd cantitatea de hexaclormelamină formată este foarte mică, stratul dicloretanic rămîne tulbure, deoarece este suspendată în el o mare parte din melamina nereacționată. Această tulbureală se micșorează la probele luate către sfîrșitul clorurării. Cînd întreaga cantitate de melamină a fost transformată în hexaclormelamină, ambele straturi sînt perfect limpezi.

Din stratul dicloretanic separat se dozează clorul activ prin titrare cu tiosulfat de sodiu în prezența iodurii de sodiu.

Terminarea reacției de clorurare este indicată de atingerea unui palier în diagrama variației conținutului în clor activ al extractului dicloretanic, în funcție de cantitatea de clor admisă (fig. 1).

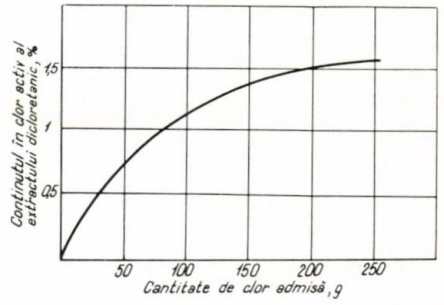


Fig. 1. Variația conținutului în clor activ, funcție de cantitatea de clor admisă.

— Reducerea cantității de apă în care se face suspensia de melamină îngreuiază desfășurarea reacției: suspensia se aglomerează, agitarea devine mai greoaie, iar absorbția clorului nu mai este cantitativă.

— Temperatura de uscare a hexaclormelaminei în condiții statice nu trebuie să depășească 75°C, deoarece altfel are loc o ușoară descompunere a substanței.

S-au efectuat încercări de realizare a reacției de clorurare a melaminei fără acetat de sodiu; în acest caz deplasarea echilibrului de reacție în sensul dorit se face prin utilizarea unui exces de clor.

Analizele extractului dicloretanic au indicat că reacția este totală după admisia unei cantități de 445 g clor. Randamentele obținute au variat între 79 și 88%.

Cînd clorurarea melaminei se face cu exces de clor, produsul final trebuie spălat mai bine pentru îndepărtarea acidului clorhidric.

Hexaclormelamina obținută prin clorurare în lipsa acetatului de sodiu are o puritate și stabilitate mai reduse, însă este mai ieftină.

Pentru clorurarea melaminei cu clor gazos s-a încercat și o variantă necitată în literatura de specialitate, care constă în suspendarea melaminei în derivați cloruraţi ai hidrocarburilor parafinice (dicloretan, tetracloretan).

Hexaclormelamina fiind solubilă în acești solvenți, se obține, în final, după consumarea întregii cantități de melamină, o soluție clară.

Rețeta de preparare stabilită de autori este următoarea:

Într-un balon de 1 l cu trei gîturi, prevăzut cu agitator, refrigerent ascendent și tub de barbotare a clorului se suspendă 42 g melamină în 450 g dicloretan.

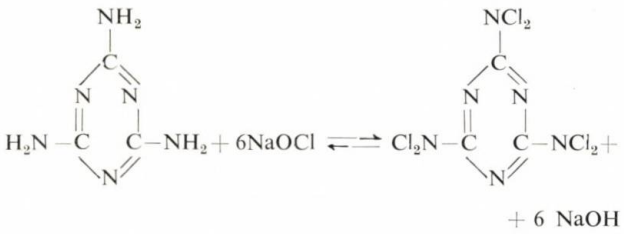
Balonul se introduce într-un vas cu apă pentru a se menține temperatura sub 15°C. Se pornesc agitarea

și admisia clorului cu un debit de 0,20—0,25 l/min. Pe măsura desfășurării reacției, suspensia se limpezește, și acest fapt indică consumarea totală a melaminei.

Soluția de hexaclormelamină în dicloretan obținută astfel are un conținut de clor activ de aproximativ 25%, ceea ce reprezintă o concentrație de peste 19%. Cantitatea de clor barbotată pînă la sfîrșitul reacției este de 165 g.

Separarea hexaclormelaminei din soluția dicloretanică este greoaie. Această metodă de preparare a hexaclormelaminei este avantajoasă, cînd se urmărește folosirea soluției acesteia în dicloretan.

B. Clorurarea melaminei cu hipoclorit de sodiu se produce după reacția:



Reacția având loc în fază eterogenă, volumul de reacție trebuie mărit prin folosirea unei soluții diluate de hipoclorit de sodiu (60—70 g/l clor activ).

Temperatura optimă de reacție este 15—20°C. Pentru deplasarea echilibrului de reacție în sensul

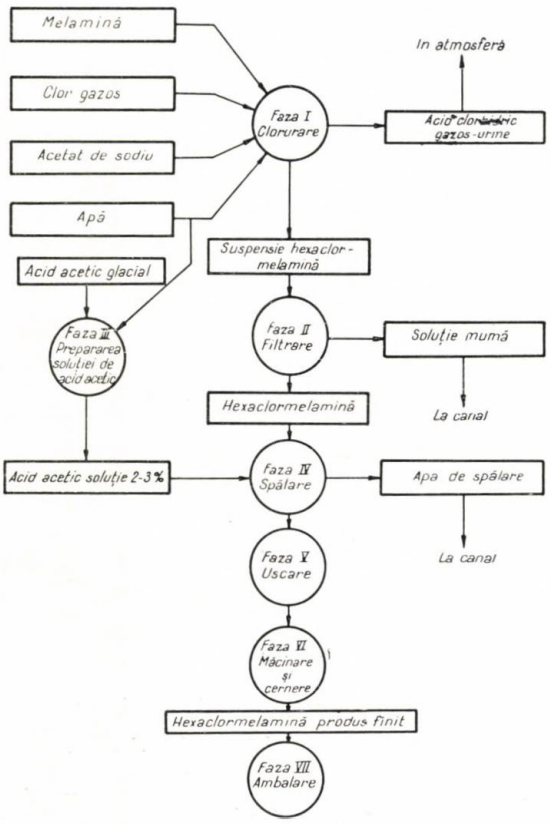


Fig. 2. Fazele procesului tehnologic.

formării hexaclormelaminei, în mediul de reacție se adaugă acid acetic, care va asigura un *p*H apropiat de 7:

$$NaOH + CH_3COOH \longrightarrow CH_3COONa + H_2O$$

Prin acest procedeu s-a obținut hexaclormelamină cu un randament de 93—96%, după următoarea rețetă:

Într-un balon de 6 l cu trei gîturi, prevăzut cu refrigerent ascendent, agitator și pîlnie de picurare, se suspendă 42 g melamină în 500 ml apă și 136 g acid acetic glacial. Se pornește agitarea și se adaugă încet, timp de 4 ore, cantitatea de 3,066 kg (aproximativ 2,760 l) hipoclorit de sodiu cu 5% clor activ.

După filtrare, hexaclormelamina se spală cu o soluție de 2—3% acid acetic și se usucă în etuvă la 70°C.

Posibilități de obținere industrială a hexaclormelaminei

Metoda de obținere a hexaclormelaminei cu hipoclorit de sodiu se pretează cel mai puțin la o aplicare industrială, deoarece furnizează un produs mai scump și necesită o instalație mai complicată.

Metoda de clorurare a melaminei cu clor în prezența acetatului de sodiu, deși furnizează un produs mai scump decît metoda de clorurare cu exces de clor, prezintă față de aceasta unele avantaje: randamente superioare, consum mai redus de clor, operații de filtrare și spălare mai simple, un produs mai stabil.

Pentru o producție mică de hexaclormelamină și urmărind obținerea unui produs de mare stabilitate, este mai avantajos a se aplica industrial metoda de clorurare în prezența acetatului de sodiu.

Metoda de clorurare cu exces de clor devine avantajoasă atunci cînd este nevoie de o producție mare de hexaclormelamină și stabilitatea produsului nu interesează în mod deosebit.

În cele ce urmează se va indica procesul tehnologic de obținere a hexaclormelaminei prin procedeul de clorurare în prezența acetatului de sodiu într-o instalație de mică capacitate (20—30 t/an) după parametrii stabiliți de autorii lucrării.

Fazele procesului tehnologic sînt: *I* — clorurarea; *II* — filtrarea; *III* — prepararea soluției diluate de acid acetic; *IV* — spălarea; *V* — uscarea; *VI* — măcinarea și cernerea; *VII* — ambalarea.

1. Clorurarea. Cu ajutorul vasului de măsură *8* în reactorul de clorurare *2* se introduce cantitatea de apă necesară pentru o șarjă. Prin gura de vizitare se introduc cantitățile dozate de melamină și acetat de sodiu, se pornește agitarea, și apoi admisia clorului. După barbotarea întregii cantități de clor, suspensia apoasă de hexaclormelamină este trecută în faza următoare.

Reactorul de clorurare *2* este de tip obișnuit, confecționat din metal emailat sau protejat cu o peliculă de clorcauciuc, este prevăzut cu agitator tip

ancoră sau turbină, antrenat de un motor electric dispus de capac.

Tubul de barbotare a clorului are formă circulară și în cruce, pentru a dispersa cît mai bine clorul în masa de reacție. Conducta de clor și tubul de barbotare sînt confecționate din PVC sau din plumb.

II. Filtrarea hexaclormelaminei se execută într-o centrifugă verticală *3*.

III. Prepararea soluției de acid acetic se face în rezervorul *4*, prevăzut cu sticlă de nivel pentru dozarea apei introduse și a soluției pentru spălare.

IV. Spălarea hexaclormelaminei se execută tot în centrifuga *3* cu soluția de acid acetic 2—3% din rezervorul *4*.

V. Uscarea. Hexaclormelamina obținută de la centrifugă, conținînd o mare cantitate de apă (peste 20%), se supune uscării într-un uscător tip cameră *5* la 70—80°C, pînă la umiditate sub 2%.

VI. Măcinarea și cernerea hexaclormelaminei uscate se execută în moara cu bile *6* și ciurul *7*. Refuzul de la ciur se retrimite la moara *6*.

VII. Ambalarea hexaclormelaminei se face în saci de polietilenă în cantități de 10 și 25 kg, introduși în lădițe de lemn.

Dată fiind capacitatea mică a instalației, nu sînt necesare absorbția acidului clorhidric de la clorurare și nici neutralizarea soluției-mame și a apelor de spălare.

Hexaclormelamina obținută prin acest procedeu prezintă următoarele caracteristici:

conținut în clor activ	min.	124%;
umiditate	max.	2%;
impurități mecanice	max.	1%;
punct de topire		143—148°C.

În concluzie, în lucrările de laborator efectuate s-a obținut hexaclormelamină pe două căi, pornind de la melamină. S-a stabilit de asemenea, metoda de determinare (pe timpul desfășurării reacției) a cantității de hexaclormelamină formată.

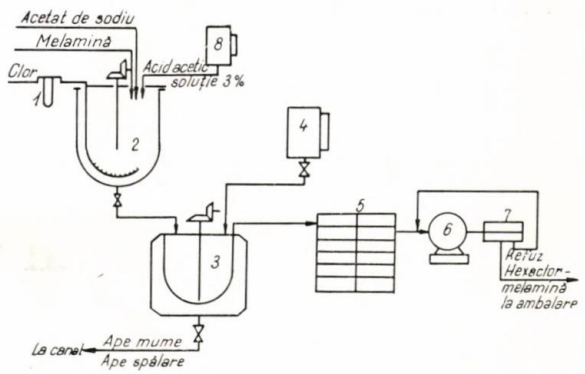


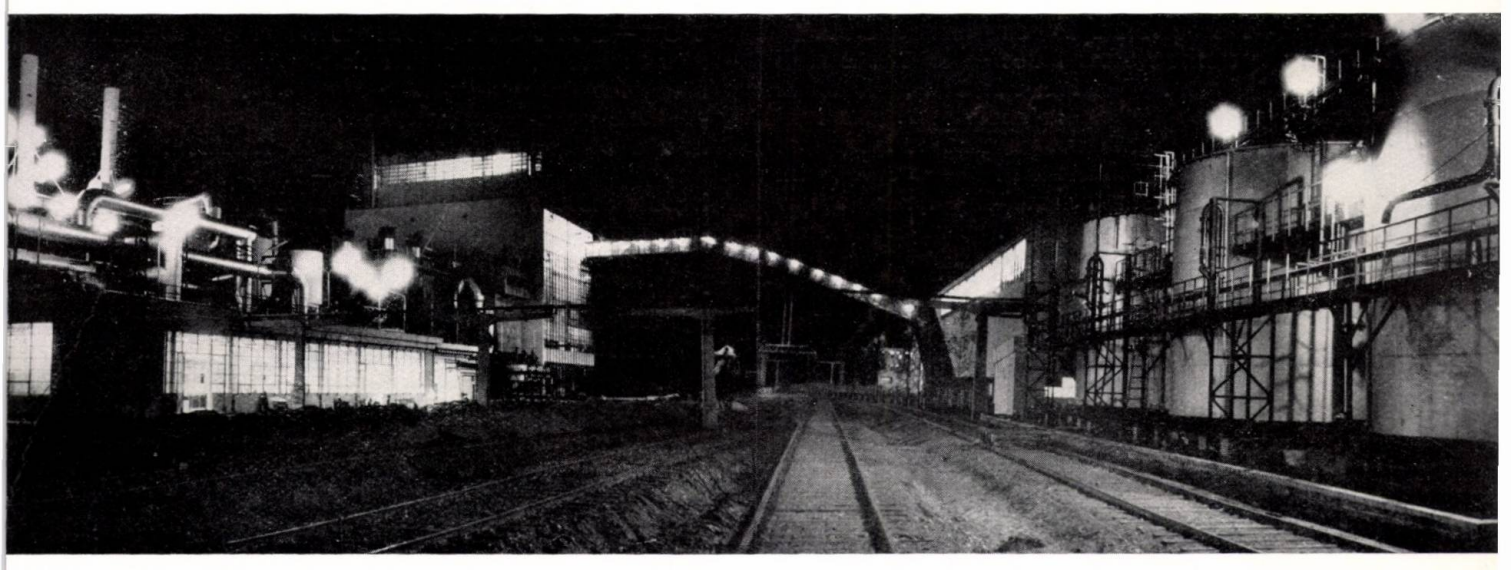
Fig. 3. Schema instalației de fabricare a hexaclormelaminei:
1 — fluometru; *2* — reactor de clorurare; *3* — centrifugă; *4*, *8* — vase de măsură; *5* — uscător tip cameră; *6* — uscare cu bile; *7* — ciur.

Pe baza lucrărilor de laborator efectuate, s-a stabilit schema tehnologică de obținere a hexaclormelaminei într-o instalație de mică capacitate (20—30 t/an) prin metoda clorurării melaminei cu clor gazos în prezența acetatului de sodiu.

Bibliografie

1. Pryor, D. E. și Baker, C. J. În: Brevet american 2531463, 1950; C. A. **45**, 1951, p. 812.
2. Schroeder, H. C. În: Ind. Rubber World, **125**, 1951, p. 53—54; C. A. **45**, 1951, p. 10 648.
3. Taub, A. În: J. Am. Pharm. Assoc. **43**, 1954, p. 178—181.
4. Arsem, W. În: Brevet american 2472361, 1949; C. A. **43**, 1949, p. 7 517.
5. Dennis, și Bernard, B. În: Brevet american 815682, 1959; C. A. **54**, 1960, p. 23 821.

Un aspect de la Fabrica de acid sulfuric de la Combinatul de îngrășăminte chimice—Tr. Măgurele.



R. F. Pape şi L. Bauer

Asupra unor încercări de valorificare a gudroanelor de fag romînesc

La distilarea uscată a lemnului de fag în apa pirolignoasă rezultată se găsesc şi gudroane, provenite din procesul de piroliză. Ele se împart obişnuit în gudroane solubile şi insolubile (de decantare).

Gudroanele insolubile rezultă după dezalcoolizarea apei pirolignoase prin decantarea acidului pirolignos, separîndu-se de acesta pe baza densităţii diferite. Sub formă brută se prezintă ca lichide de culoare brun-neagră, uşor vîscoase, avînd o densitate de 1,08—1,16, viscozitate de 2—4°E/60°C, un conţinut de apă pînă la 10—15%, şi caracter acid (5—8%, exprimat în acid acetic).

Gudroanele solubile, denumite şi gudroane acide sau de extracţie, rezultă după extracţia acidului acetic şi compuşilor gudronoşi din acidul pirolignos şi distilarea în continuare sub vid a componentelor acide. Ele sînt tot lichide, de culoare brun-neagră, vîscoase, aproape complet lipsite de apă (max. 1%), caracterizate printr-o densitate de 1,07—1,20, vîscozitate de 2—5°E/60°C şi sînt mult mai acide decît cele de decantare (8—15%, exprimat în acid acetic).

Compoziţia chimică a gudroanelor de lemn este foarte complexă şi neelucidată complet [1, 2, 3]. La gudroanele de decantare, dintre compuşii chimici prezenţi cei mai numeroşi sînt [4, 5]; compuşii fenolici (fenoli superiori, fenoxiacizi eteri, fenolici, circa 40—60%), substanţele neutre (cetone superioare, aldehide, alcooli, esteri, circa 20—30%) şi acizii alifatici (acetic, propionic, butiric etc.). Gudroanele solubile au un conţinut mai ridicat de compuşi acizi şi ceva mai redus de fenoli (30—40%) faţă de cele de decantare. De remarcat este şi faptul că gudronul acid are în comparaţie cu cel de decantare mai multe grupe fenolice libere, pe cînd al doilea are mulţi compuşi metoxifenolici, care scad reactivitatea produsului [4].

Sub forma lor brută, gudroanele de lemn nu se utilizează decît foarte rar (impregnări de lemn). Gudronul acid rezultat la Distileria chimică de lemn—Margina s-a folosit drept combustibil la cazane de abur. Singurul prelucrat a fost gudronul de decantare, din care prin distilare se obţinea un gudron vîscos de 45—60°E/60°C, fără a se valorifica părţile volatile care distilă.

La Distileria chimică de lemn—Margina rezultă anual circa 2 300 t gudroane de decantare şi 720 t gudroane acide.

Cu scopul de a valorifica componentele distilabile din gudronul de fag romînesc, au fost întreprinse mai întîi studii pentru obţinerea şi utilizarea fracţiunilor uleioase din gudroanele acide [6]. Acestea s-au dovedit a avea bune proprietăţi de flotaţie a minereurilor neferoase. Încercările efectuate în continuare cu fracţiunea uleioasă obţinută din prelucrarea simultană a celor două tipuri de gudroane au evidenţiat proprietăţi de spumare şi mai bune. În consecinţă, a fost pus la punct un proces tehnologic industrial pentru separarea fracţiunii uleioase din amestecul de gudroane.

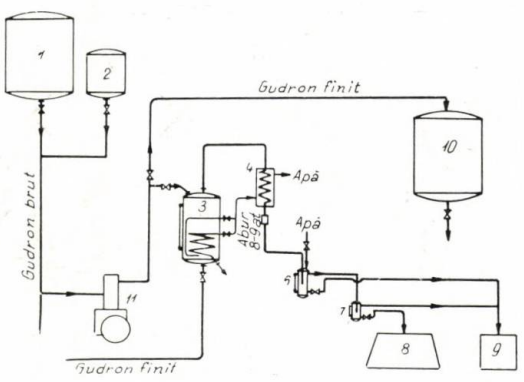


Fig. 1. Schema tehnologică de prelucrare a gudroanelor de fag:

1, 2 — rezervoare de gudroane brute; *3* — blaz de distilare; *4* — condensator — răcitor; *5* — vizor; *6, 7* — separatoare; *8* — cadă pentru fracţiunea acidă; *9* — rezervor spumantol; *10* — rezervor gudron finit; *11* — pompă cu piston.

Procesul tehnologic

Din rezervoarele de gudroane brute *1* şi *2*, cu ajutorul pompei cu piston *11* se încarcă blazul de distilare *3* din cupru, cu capacitate de 12 m³, prevăzut cu serpentină de încălzire de 5 m² şi o serpentină găurită pentru insuflare de abur viu.

Încălzirea se porneşte cu abur indirect, folosindu-se un abur de 7 at supraîncălzit la 250—270°C. Temperatura distilatului variază urcînd de la 98 la 115°C, rezultînd prin condensare în răcitorul *4* o emulsie apoasă acidă cu puţine uleiuri, care prin vizorul *5* intră în separatorul *6* din cupru. Aici, pe baza diferenţei de densitate, are loc separarea într-un strat superior apos şi unul inferior uleios. Fracţiunea uleioasă se culege în rezervorul de cupru *9*, iar cea apoasă trece pentru o separare fină printr-un al doilea separator *7*, şi apoi în cada de colectare *8*. În timpul distilării cu abur indirect, care durează 5—7 ore, aciditatea celor două fracţiuni a urcat mereu.

După terminarea fazei de abur, indirect se porneşte antrenarea cu abur viu, fază care durează 25—30 de ore, pînă ce gudronul din blaz ajunge la o viscozitate de peste 70°E/60°C, cînd se opreşte antrenarea. Temperatura distilatului este aproape staţionară în timpul antrenării în jurul lui 130°C. Aciditatea fazei apoase creşte brusc la începutul antrenării, atingînd după 2—3 ore valori de 20—30% acid acetic, ca apoi să scadă tot mai mult. Şi uleiul separat are în primele ore o aciditate mai mare (9—14%), ca apoi să scadă lent. Apa de antrenare fiind acidă, se culege tot în cada *8*. Gudronul finit se pompează cu pompa cu piston *11* în rezervorul *10*.

Produse obţinute

Din prelucrarea gudroanelor de fag romînesc după tehnologia descrisă rezultă trei produse:

Fracţiunea uleioasă (randament mediu 13% faţă de gudron brut) se prezintă ca un lichid uleios omogen, de culoare galben-roşcat, cu miros caracteristic fenolic, avînd densitatea la 20°C între 1,04 şi 1,06, viscozitatea 1,3°E/20°C, tensiunea superficială 44—45 dyne/cm, indice de refracţie 1,588/20°C.

Produsul are o aciditate de 6—10% exprimat ca acid acetic şi un conţinut de fenoli de 40—60%. Curba de distilare se prezintă astfel: 20% distilă sub 150°C, 70% între 150 şi 250°C, 10% distilă peste 250°C sau rămîne ca reziduu.

Produsul denumit şi spumantol s-a dovedit a avea bune proprietăţi de spumare în tehnologia de flotaţie a minereurilor cuprifere, complexe şi aurifere din ţară. Dar tocmai compuşii fenolici, care conferă uleiului această proprietate, constituie un dezavantaj al produsului prin impurificarea apelor reziduale, astfel încît se pretează a fi utilizat mai ales în flotaţii cu instalaţii de epurare sau debit mare de apă în emisar.

Un alt sector în care spumantolul şi-a găsit utilizare este cel al sintezei cauciucului butadien stirenic, în care se foloseşte ca stoper fenolic la reglarea procesului de polimerizare. În acest caz uleiul se mai supune suplimentar unei spălări cu apă în proporţie de 1 : 5, apoi unei noi distilări pentru îndepărtarea unor frunţi acide, întrucît aciditatea produsului să scadă sub 3% în acid acetic, şi conţinutul de fenoli să urce la 62—65%. Se utilizează şi la impregnarea lemnului.

Gudronul de fag, ca al doilea produs finit, rezultă în proporţie de 72—75% faţă de gudronul brut şi este un lichid vîscos negru-brun, cu miros caracteristic, viscozitate de minimum 70°E/60°C, aciditate exprimată ca acid acetic 1,5—3,0%, cenuşă 0,7—1,0%, conţinut în apă 5% maximum, uleiuri uşoare 20% maximum, smoală peste 50%. Se foloseşte la fabricarea cărbunelui activ, în industria cauciucului şi în construcţia de drumuri.

Fracţiunea acidă apoasă, avînd o aciditate medie de 5—6% acid acetic, precum şi acidul pirolignos trec în instalaţia de extracţie pentru recuperarea acidului acetic, reducînd astfel costul acestuia.

Concluzii

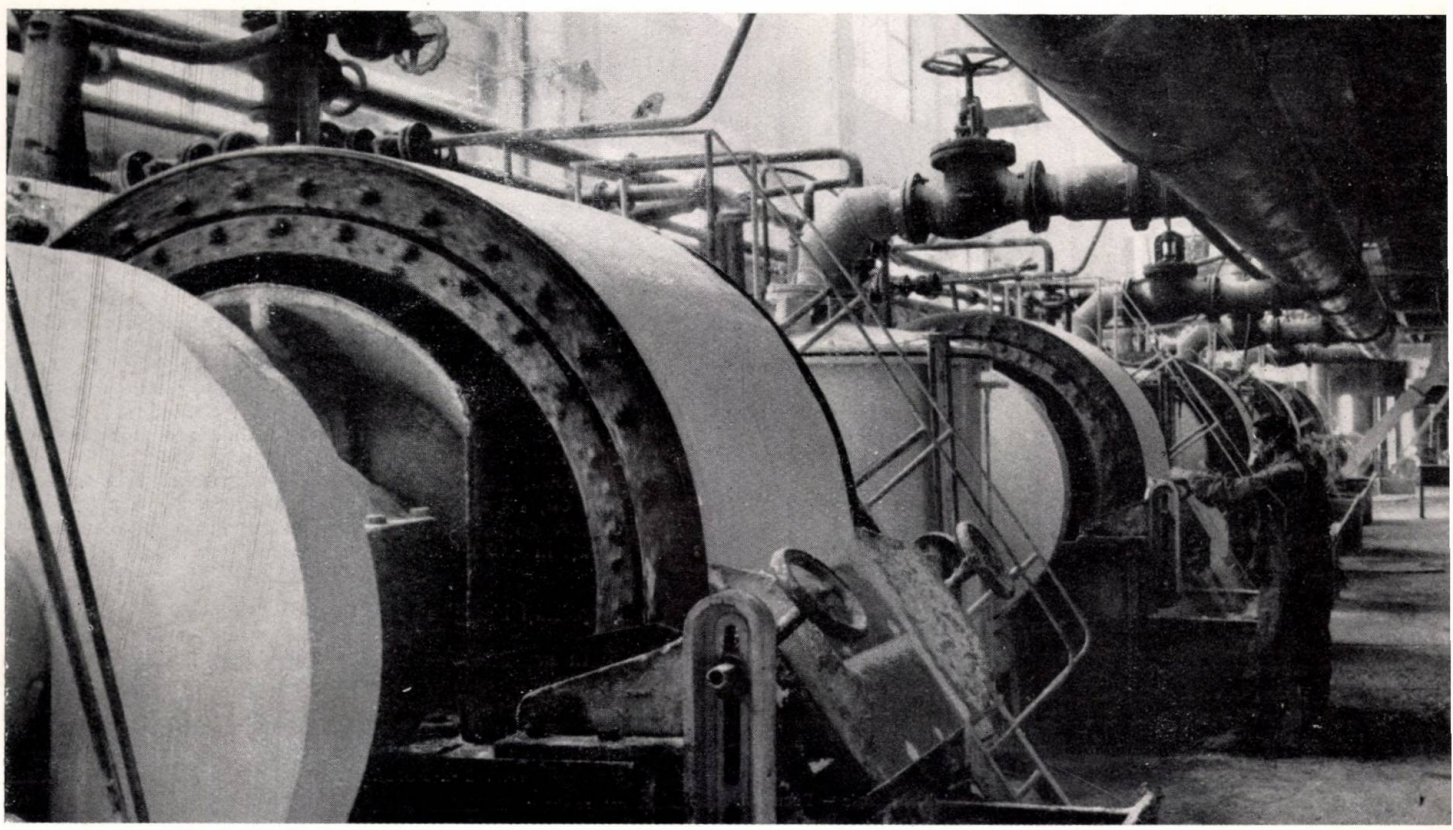
Din prelucrarea gudroanelor de fag indigen folosind tehnologia distilării şi antrenării cu abur supraîncălzit s-a putut obţine o fracţiune uleioasă fenolică care are bune proprietăţi de flotare la prepararea minereurilor sulfuroase ale metalelor neferoase şi se mai utilizează şi în tehnologia de fabricare a cauciucului sintetic. Din fracţiunea apoasă, care rezultă paralel, se face recuperarea acidului acetic.

Bibliografie

1. Tîscenko, D. V. ş.a. În: J. Prikl. Himii, nr. 9, sept. 1948, p. 946.
2. Sumarokov, V. P. şi Ugrioumov, V. D. În: Lesohimiceskaia promîşlennosti, nr. 8, 1940, p. 38.
3. Klar, M. Technologie der Holzverkohlung. Springer-Verlag Berlin, 1910.
4. Uvarov, I. P. şi Gordon, I. V. Drevesnîie Smolî, Goslebumizdat, Moskva, 1962, p. 20—36.
5. Sumarokov, V. P. ş.a. Metodî analiza produktov pirogheneticeskoi pererabotî drevesinî. Goslebumizdat, Moskva, 1960, p. 162.
6. Pape, R. F., Bauer, L., Ilica, D. D. şi Almăşan, E. În: Revista Minelor, nr. 5, mai 1963, p. 222.

Aducem mulţumiri Institutului ICEMIN—Bucureşti şi Laboratorului de analize şi cercetări a T.A. Brad pentru încercările executate cu spumantol.

Un aspect de la Uzina de produse sodice—Govora.



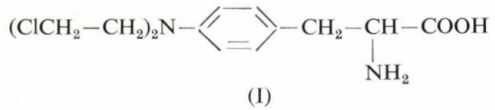
M. Vitan, M. Ionescu şi V. Niculescu

SUBSTANŢE CU ACTIVITATE ANTITUMORALĂ POSIBILĂ

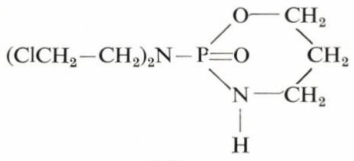
I. Derivaţi din seria acizilor aromatici posedînd gruparea azot-iperită *

Sinteza de noi substanţe citostatice posedînd gruparea alchilantă azot-iperită continuă să preocupe pe cercetătorii care îşi desfăşoară activitatea în domeniul chimioterapiei bolii canceroase, datorită atît rezultatelor clinice relativ valoroase, obţinute cu substanţe din această clasă, cît şi perspectivelor interesante pe care le deschid îndeosebi agenţii alchilanţi mascaţi.

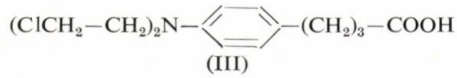
Astfel, se poate cita, spre exemplu, sinteza sarcolizinei (I) [1] ca urmare a ideii folosirii metaboliţilor drept purtători ai grupărilor alchilante, ceea ce le-ar putea oferi un tropism mai accentuat pentru celula canceroasă [2]. Un alt exemplu îl constituie sinteza endoxanului (II) [3], ca rezultat al ideii realizării unor structuri conţinînd gruparea azot-iperită în forma inactivă, putînd astfel circula prin organism, transformîndu-se apoi în anumite condiţii în forma activă [4]:



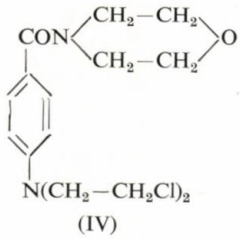
(I)



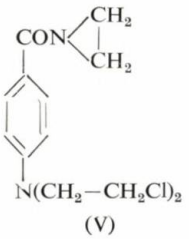
(II)



(III)



(IV)



(V)

În lucrarea de faţă s-a urmărit sinteza unor substanţe posedînd gruparea azot-iperită într-o stare de reactjvitate moderată prin reducerea bazicităţii aminei sub influenţa unor grupări potrivite, care să nu-i permită a reacţiona prea repede şi nediferenţiat, considerînd aceasta ca o condiţie necesară pentru scăderea toxicităţii şi apariţia unei eventuale selectivităţi. Totuşi, activitatea grupării azot-iperită nu trebuie să scadă sub o anumită limită, astfel încît substanţa să-şi poată manifesta proprietăţile ei alchilante, atunci cînd ar fi concentrată preferenţial în celulele ţesutului neoplazic.

În ceea ce priveşte posibilitatea concentrării citostaticului în ţesutul tumoral, ea este admisă în lucrările unor autori [5] pe baza datelor furnizate de Danielli [6], care atestă faptul că celulele pot fi extrem de selective faţă de speciile de molecule ce urmează să pătrundă prin membrana lor.

Concomitent s-a căutat realizarea unei variaţii în ceea ce priveşte, atît influenţa diverşilor substituenţi asupra reactivităţii grupării azot-iperită, cît şi asupra proprietăţilor generale ale moleculei, în speranţa de a găsi structuri în care gruparea alchilantă cu reactivitate optimă în sensul dorit să fie conţinută în molecule cu proprietăţi care ar putea accentua tropismul lor faţă de celula canceroasă.

Conform acestor concepţii s-a considerat că pot prezenta interes structuri ale acizilor aromatici, în care funcţiunea carboxil influenţează gruparea azot-iperită prin efecte inductive de conjugare sau hiperconjugare.

Sinteze de acizi aromatici posedînd gruparea azot-iperită sînt descrise în literatura de specialitate [5] şi au fost efectuate în speranţa de a obţine compuşi cu acţiune selectivă, ajungîndu-se astfel la o serie de substanţe active, dintre care se remarcă clorambucilul (III).

În literatură se cunosc derivaţi funcţionali ai acidului *p*-aminobenzoic, considerat ca metabolit şi transformat în azot-iperită corespunzătoare [7]. Dintre aceştia prezintă interes morfolida (IV) şi etilenimida (V), compuşi cu o remarcabilă activitate citostatică [8].

În cadrul prezentei lucrări, s-a sintetizat o serie de noi azot-iperite din clasa acizilor aromatici, posedînd diverse grupări funcţionale, astfel alese încît să poată asigura o variaţie în proprietăţile moleculei, conform liniei de cercetare urmărite. Pentru a favoriza apariţia formelor disociate şi în acelaşi timp pentru a obţine produşi hidrosolubili, mult mai adecvaţi în utilizarea experimentală şi eventual clinică, s-au preparat şi separat în stare pură sărurile de sodiu, corespunzătoare acizilor liberi.

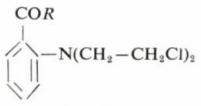
Modul general de lucru se caracterizează prin aceea că s-au obţinut clorurile acizilor ce au interesat, care prin condensare cu substanţe adecvate au dus la sinteza compuşilor redaţi în tabela 1.

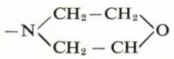
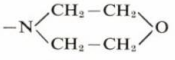
Proprietăţi biologice

În urma testării biologice, produsele 2 şi 3 au dovedit activitate citostatică deosebită. De asemenea, acidul *N,N*-di-2-clor-etil-3-aminobenzoic şi acidul *N,N*-di-2-cloretil-4-aminobenzoic, testate sub forma sării lor de sodiu, au manifestat o activitate deosebit de selectivă. Astfel, sarea de sodiu a acidului *N,N*-di-2-cloretil-3-aminobenzoic se experimentează în clinică.

* Lucrare efectuată în cadrul Institutului oncologic — Bucureşti.

Tabela 1



R	Denumirea substanţei	Formula brută	Punctul de topire, °C
	Morfolida acidului *N,N*-di-2-cloretil-2-aminobenzoic	$C_{15}H_{20}Cl_2N_2O_2$	84—85
	Morfolida acidului *N,N*-di-2-cloretil-3-aminobenzoic	$C_{15}H_{20}Cl_2NO_2$	84
	Etilenimida acidului *N,N*-di-2-cloretil-3-aminobenzoic	$C_{13}H_{16}Cl_2N_2O$	65
$-HN-C_6H_4-COOC_2H_5$	(*N',N'*-di-2-cloretil-3'-aminobenzoil)-4-aminobenzoat de etil	$C_{20}H_{22}Cl_2N_2O_3$	116
$-HN-C_6H_4-COO(CH_2)_2-N(CH_2-CH_3)_2$	(*N',N'*-di-2-cloretil-3'-aminobenzoil)-4-aminobenzoat de dietilaminoetanol	$C_{24}H_{31}Cl_2N_3O_3$	89
$-HN-C_6H_4-COOC_2H_5$	(*N',N'*-di-2-cloretil-4'-aminobenzoil)-4-aminobenzoat de etil	$C_{20}H_{22}Cl_2N_2O_3$	114
$-OH$	Acidul *N,N*-di-2-cloretil-5-amino-benzen-1,3-dicarboxilic	$C_{12}H_{13}Cl_2NO_4$	–
$-Cl$	Clorura acidului *N,N*-di-2-cloretil-5-amino-1,3-benzen dicarboxilic	$C_{12}H_{11}Cl_4NO_2$	74
$-OC_2H_5$	Dietilesterul acidului *N,N*-di-2-cloretil-5-amino-1,3-benzen dicarboxilic	$C_{16}H_{21}HO_4$	124
	Dimorfolida acidului *N,N*-di-2-cloretil-5-amino-1,3-benzen dicarboxilic	$C_{20}H_{27}Cl_2N_3O_4$	165
	Dietilenimida acidului *N,N*-di-2-cloretil-5-amino-1,3-benzen dicarboxilic	$C_{16}H_{19}Cl_2N_3O_2$	110

Partea experimentală

Morfolida acidului N,N-di-2-cloretil-2-aminobenzoic

Peste o soluţie de 1 ml morfolină în 10 ml benzen-anhidru se picură sub agitare o soluţie formată din 0,75 g clorură a acidului *N,N*-di-2-cloretil-2-aminobenzoic în 10 ml benzen anhidru. După o oră se filtrează produsul de reacţie de clorhidratul de morfolină, iar soluţia filtrată se concentrează în vid pe baie de apă, fără ca temperatura băii să depăşească 50°C. Reziduul uleios obţinut cristalizează prin adăugarea a 5 ml eter. Recristalizat din ligroină, produsul se prezintă sub formă de cristale incolore cu p.t. = 85°C.

Calculat: C 54,3; H 6,04; N 8,45%.
Găsit: C 54,2; H 5,95; N 8,50%.

Morfolida acidului N,N-di-2-cloretil-3-aminobenzoic

Peste 2,5 g clorură a acidului *N,N*-di-2-cloretil-3-aminobenzoic dizolvată în 30 ml benzen anhidru se picură, sub agitare, o soluţie formată din 3 ml morfolină în 25 ml benzen anhidru. După o oră se filtrează de clorhidratul de morfolină, iar soluţia se concentrează în vid pe baie de apă, fără ca temperatura băii să depăşească 50°C. Reziduul uleios obţinut se dizolvă în alcool etilic, se tratează cu cărbune, apoi se diluează cu apă, cînd se produce cristalizarea.

Prin recristalizare din alcool-apă se obţin cristale incolore cu p.t. = 84°C.

Calculat: C 54,3; H 6,04; N 8,45%.
Găsit: C 54,5; H 6,1; N 8,39%.

Etilenimida acidului N,N-di-2-cloretil-3-aminobenzoic

O soluţie din 10 g clorură a acidului *N,N*-di-2-cloretil-aminobenzoic, în 100 ml benzen anhidru, se picură peste 2,4 g etilenimină şi 6 ml trietilamină dizolvate în 100 ml benzen anhidru. După o oră se filtrează amestecul de reacţie de clorhidratul de trietilamină, iar soluţia benzenică se concentrează în vid pe baie de apă. Reziduul uleios cristalizează prin adăugare de alcool etilic, formînd cristale incolore, care la lumină se colorează în roz, cu p.t. = 65°C.

Calculat: C 54,5; H 5,5; N 9,76%.
Găsit: C 54,41; H 5,53; N 9,77%.

(N',N'-di-2-cloretil-3'-aminobenzoil)-4-aminobenzoat de etil

2,79 g clorură a acidului *N,N*-di-2-cloretil-3-aminobenzoic dizolvată în 30 ml benzen anhidru se picură sub agitare peste o soluţie formată din 1,51 g anestezină şi 2 ml trietilamină în 30 ml benzen anhidru. După aproximativ 24 de ore se filtrează de clorhidratul de trietilamină, se concentrează soluţia benzenică ce cristalizează la sfîrşitul concentrării. Prin recristalizare din benzen, se obţin cristale cu p.t. = 115—116°C.

Calculat: C 58,6; H 5,3; N 6,84%.
Găsit: C 58,53; H 5,21; N 6,79%.

(N',N'-di-2-cloretil-3'-aminobenzoil)-4-aminobenzoat de dietil-aminoetanol

Peste o soluţie formată din 3,4 g novocaină, bază liberă, anhidră, dizolvată în 20 ml benzen şi răcită la + 5°C, se picură sub agitare o soluţie formată din 1,95 g clorură a acidului *N,N*-di-2-cloretil-3-aminobenzoic în 10 ml benzen anhidru. După 24 de ore se filtrează de clorhidratul de novocaină, iar soluţia se concentrează în vid. Peste reziduul obţinut se adaugă eter etilic şi se refluxează pînă la completa dizolvare, apoi se tratează cu cărbune, şi după adăugarea de ligroină se produce cristalizarea, p.t. = 89°C.

Substanţa devine hidrosolubilă prin transformare în clorhidrat.

Calculat:	C 60,0;	H 6,4;	N 8,75%.
Găsit:	C 60,01;	H 6,38;	N 8,77%.

Dietilesterul acidului N,N-di-2-hidroxietil-5-amino-1,3-benzen dicarboxilic

20 g ester dietilic al acidului 5-amino-1,3-benzen dicarboxilic se dizolvă în 250 ml acid acetic glacial, se îngheaţă parţial acidul acetic şi se adaugă 15 ml etilenoxid. După 24 de ore se distilă acidul acetic, se adaugă 300 ml toluen şi se distilă din nou (pentru îndepărtarea resturilor de acid acetic). Se obţine un reziduu alcătuit din cristale aciculare, unsuroase. Prin recristalizare din benzen se obţin ace mari cu p.t. = 75°C.

Dietilesterul acidului N,N-di-2-cloretil - 5 - amino - 1,3 - benzen dicarboxilic

Se introduc 20 g acid *N,N*-di-2-hidroxietil-1,3-benzen dicarboxilic în 280 ml benzen anhidru şi se adaugă 20 ml $SOCl_2$. Se încălzeşte 50 min la reflux, apoi se îndepărtează benzenul la vid, obţinîndu-se un reziduu format din cristale aciculare portocalii. Prin recristalizare din ligroină (p.f. = 80—120°C) se obţin cristale aciculare cu p.t. = 124°C.

Calculat:	C 53,03;	H 5,8;	N 3,8%.
Găsit:	C 53,1;	H 5,83;	N 3,81%.

Acidul N,N-di-2-cloretil-5-amino-1,3-benzen dicarboxilic

10 g din diesterul acidului *N,N*-di-2-cloretil-1,3-benzen dicarboxilic se introduc în 150 ml acid clorhidric concentrat. Se refluxează timp de 100 min şi se toarnă soluţia clorhidrică fierbinte în 800 ml apă rece, cînd apar cristale extrem de fine ce se depun treptat.

După filtrare şi uscare se obţine un produs sub formă de pulbere albă, care nu prezintă punct de fuziune, carbonizîndu-se începînd de la 360°C.

Calculat:	C 47,05;	H 4,24;	N 4,5%.
Găsit:	C 47,08;	H 4,22;	N 4,53%.

Clorura acidului N,N-di-2-cloretil-5-amino-1,3-benzen dicarboxilic

2 g acid *N,N*-di-2-cloretil-5-amino-1,3-benzen dicarboxilic se introduc în 15 ml $SOCl_2$ şi se încălzesc la reflux o oră. Se îndepărtează la vacuum clorura de tionil, obţinîndu-se un reziduu care prin dizolvare în benzen şi diluare cu ligroină formează cristale cu p.t. = 74°C.

Calculat:	C 41,9;	H 3,20;	N 4,08%.
Găsit:	C 41,76;	H 3,37;	N 4,05%.

Dimorfolida acidului N,N-di-2-cloretil-5-amino-1,3-benzen dicarboxilic

Peste o soluţie de 2 ml morfolină, dizolvată în 20 ml benzen anhidru, se picură sub agitare o soluţie din 1,7 g clorură a acidului *N, N*-di-2-cloretil-5-amino-1,3-benzen dicarboxilic dizolvate în 25 ml benzen anhidru. Se continuă agitarea două ore şi se lasă să stea peste noapte. Se filtrează, iar în filtrat se adaugă ligroină, cînd începe să cristalizeze produsul de reacţie, care are p.t. = 164—165°C.

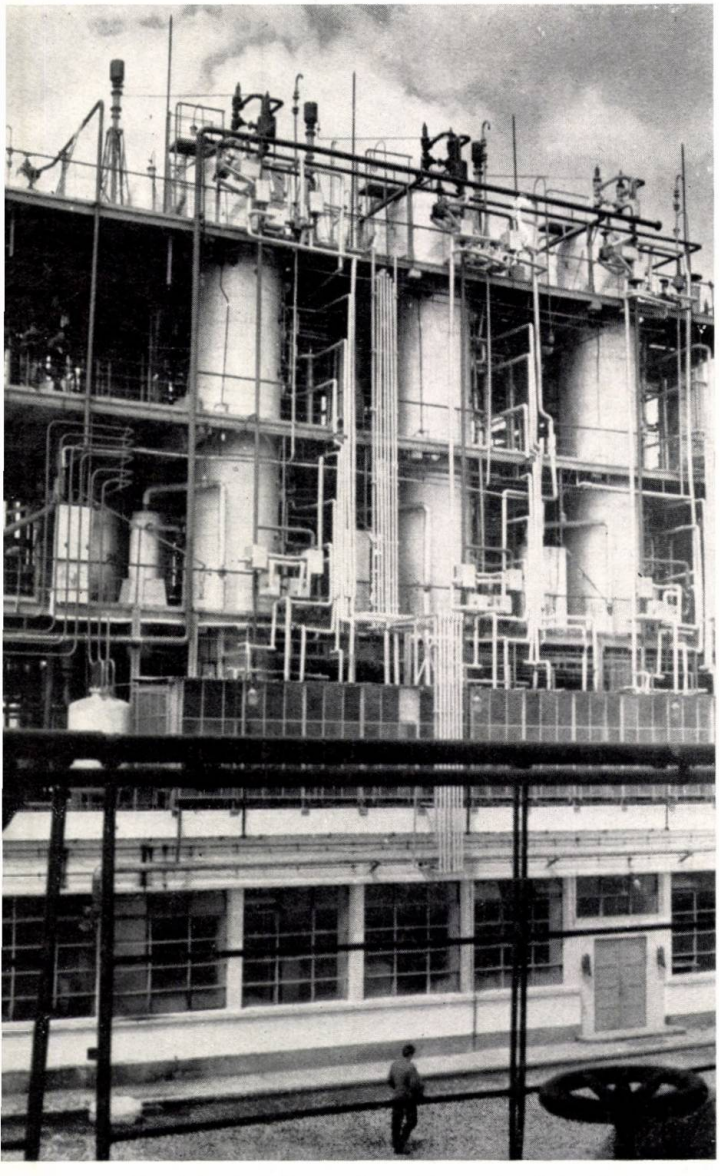
Calculat:	C 54,05;	H 6,08;	N 9,45%.
Găsit:	C 54,03;	H 6,18;	N 9,5%.

Dietilenamida acidului N,N-di-2-cloretil-5-amino-1,3-benzen dicarboxilic

Peste o soluţie formată din 1 ml etilenimină, 2 ml trietilamină şi 20 ml benzen anhidru se picură, sub agitare, o soluţie din 1,7 g clorură a acidului *N,N*-di-2-cloretil-5-amino-1,3-benzen dicarboxilic dizolvate în 25 ml benzen anhidru.

Se continuă agitarea două ore şi se lasă în repaus 24 de ore, apoi se filtrează, se concentrează la vid, iar peste reziduul uleios obţinut se adaugă alcool absolut cînd se produce cristalizarea produsului de reacţie cu p.t. = 110°C.

Calculat:	C 53,93;	H 5,34;	N 11,5%.
Găsit:	C 53,88;	H 5,35;	N 11,47%.



Instalaţia de oxidare a izopropilbenzenului de la Combinatul de cauciuc sintetic şi produse petrochimice din oraşul Gheorghe Gheorghiu-Dej.

Bibliografie

1. Bergel, F. şi Stock, J. A. În: J. Chem. Soc. (London) 1954, p. 2 409.
2. Larionov, L. F., Hohlov, A. S., Shkodinskaia, E. M., Vasina, O. S., Trusheilikina, V. I. şi Novikova, A. M. În: Biull. exp. Biol. Med., **39**, 1955, p. 48—52.
3. Arnold, H. şi Bourseaux, F. În: Angew. Chem., **70**, 1958, p. 539.
4. Druckrey, H. În: Deutsch. med. Wschr., 77, 1952, p. 1 534.
5. Everet, J. L., Roberts, J. J. şi Ross, W. G. În: J. Chem. Soc. (London) 1953, p. 2 386.
6. Danielli. Nature, **170**, 1952, p. 863.
7. Ciorănescu, E., Maxim, M., Safirescu-Suciu, N. şi Niculescu, V. În: Studii şi cercetări de chimie **10**, nr. 1, ian. 1962, p. 8.
8. Tăutu, P. şi Stănescu, L. În: Oncologia şi radiologia, **1**, nr. 3, mart. 1962, p. 90.
9. Ross, W. C. şi Wardick, G. P. În: Journal Chem. Soc. (London), **1958**, p. 3 110.

Rodica Istrăţoiu

PROBLEME CHIMICE ÎN SINTEZA POLINUCLEOTIDELOR

În prezent, în lumea ştiinţifică se depun eforturi importante pentru aprofundarea studiului acizilor nucleici. Interesul deosebit pe care l-a stîrnit acest domeniu se datoreşte faptului că acizii nucleici joacă un rol fundamental în două fenomene de importanţă capitală în biologie: în biosinteza proteinelor (şi prin aceasta în diviziunea celulelor) şi în transmiterea caracterelor ereditare.

Numeroşi oameni de ştiinţă de renume mondial şi-au reunit forţele în această direcţie, şi rezultatele remarcabile obţinute au adus unora dintre ei premiul Nobel (A. T. Todd, S. Ochoa, A. Kornberg, F. Crick ş.a.).

Studiul multilateral al acizilor nucleici, prin coordonarea cercetărilor biologice, chimice, fizice etc., de la genetică şi pînă la stereochimia punţilor de hidrogen, a dus la descoperirea uimitoare că o substanţă chimic pură, polinucleotida, are o activitate biologică extrem de importantă, reuşindu-se să se dea o primă interpretare a proceselor biologice pe baza structurilor macromoleculare.

În cele expuse în continuare, s-a încercat să se redea o vedere de ansamblu asupra problemelor pur chimice care se pun în domeniul sintezei polinucleotidelor. Lucrările şcolii lui H. G. Khorana şi colaboratorilor au deschis un cîmp vast de cercetare într-un domeniu extrem de dificil, care nu fusese încă atacat, iar rezultatele obţinute pînă acum, obţinerea pe cale sintetică a unor produşi care ţin de domeniul biologic, sînt foarte interesante şi permit să se tragă unele concluzii optimiste. Se poate vedea însă, chiar dintr-o expunere atît de sumară, că sînt lucrări deosebit de laborioase şi pun încă probleme greu de rezolvat.

După cum se ştie *nucleoproteidele* sînt substanţe cu mare însemnătate biologică; ele se găsesc în toate celulele vii, inclusiv în bacterii şi în virusuri; sînt componente esenţiale ale nucleelor celulelor (deosebit de bogate în nucleoproteide sînt organele în construcţia cărora nucleele ocupă un loc important, şi anume splina, ficatul, glande, cum sînt timusul, pancreasul, apoi leucocitele şi spermatozoizii), dar apar şi în afara nucleelor, în plasma celulară, precum şi în multe sucuri şi secreţii ale organismului animal: lapte, fiere etc.

Nucleoproteidele fac parte din clasa *proteidelor*, reprezentînd combinaţii între o *proteină* (produşi naturali cu structură macromoleculară, care se transformă, prin hidroliză, în α-aminoacizi) şi o componentă neproteică, *grupa prostetică*, constituită din *acizi nucleici* sau *polinucleotide*.

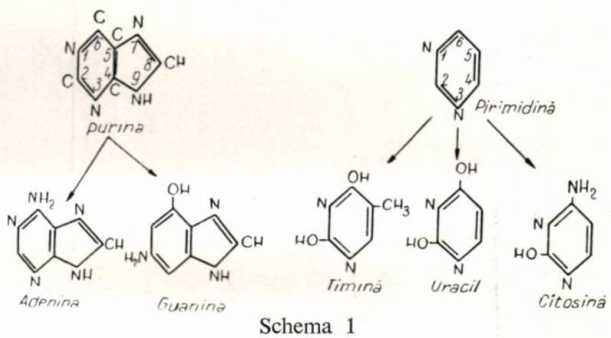
Componentele proteice ale nucleoproteidelor (protamine sau histone) au caracter bazic şi sînt legate de acizii nucleici ca săruri.

Acizii nucleici sînt compuşi macromoleculari (au greutăţi moleculare variind între 200 000 şi mai multe milioane), cu o structură complexă, care dau prin hidroliză acid fosforic, o pentoză şi o bază pirimidinică sau purinică. Acizii nucleici sînt rezultatul policondensării unor componente simple (monomeri denumiţi *nucleotide*), compuse dintr-o moleculă de pirimidină sau purină, o moleculă de pentoză şi o moleculă de acid fosforic. Hidroliza energică cu amoniac concentrat elimină restul de acid fosforic din nucleotide şi duce la nucleozide, compuse dintr-o pirimidină sau purină şi o pentoză.

Lucrările efectuate în domeniul acizilor nucleici se axează, ca şi în cazul altor compuşi macromoleculari naturali, pe studiul izolării acestora, stabilirea structurii unităţilor componente (nucleozide, nucleotide), stabilirea modului de legătură între acestea, determinarea greutăţii moleculare, stabilirea naturii grupelor terminale, stabilirea configuraţiei macromoleculelor.

Literatura de specialitate conţine numeroase publicaţii în acest domeniu; în această lucrare vor fi amintite numai unele concluzii fundamentale, în general cunoscute, care se referă la structura acizilor nucleici, pentru facilitarea expunerii lucrărilor din domeniul sintezei polinucleotidelor.

Astfel, s-a stabilit că bazele *pirimidinice* şi *purinice* conţinute în acizii nucleici sînt de tipul:

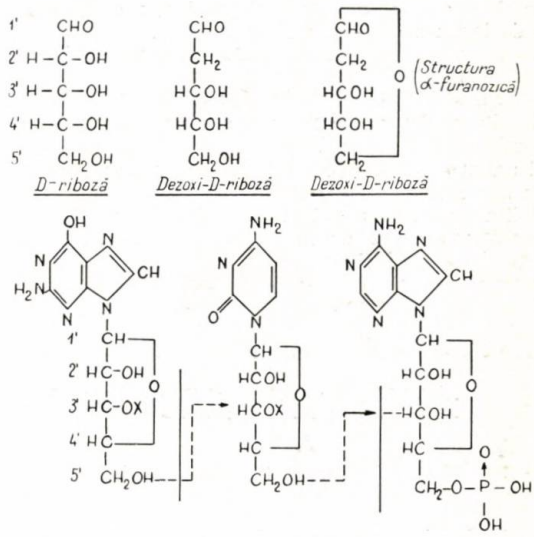


Schema 1

Apariţia bazelor pirimidinice şi purinice în macromolecula polinucleotidică variază după materialul din care aceasta s-a extras, dar este strictă pentru o anumită specie.

Pentoza conţinută în polinucleotidă poate fi dezoxi-*D*-riboză sau *D*-riboză; din acest punct de vedere se disting două tipuri principale de acizi nucleici: acizii dezoxiribonucleici (acizi timonucleici, din timus) (DNA) şi acizii ribonucleici (acizi zimonucleici, din drojdie) (RNA).

Legătura dintre pentoză şi baza pirimidinică sau purinică se află în poziţia 3 a bazei pirimidinice sau poziţia 9 a bazei purinice şi poziţia 1′ a pentozei, care are o structură α-furanozică şi este legată glicozidic. Restul de acid fosforic este legat în poziţia 3′ sau 5′ (a pentozei). De exemplu:



Nucleosida

Guanosină (X=H) — Citidină (X=H) — Acid adenosin-5-fosforic

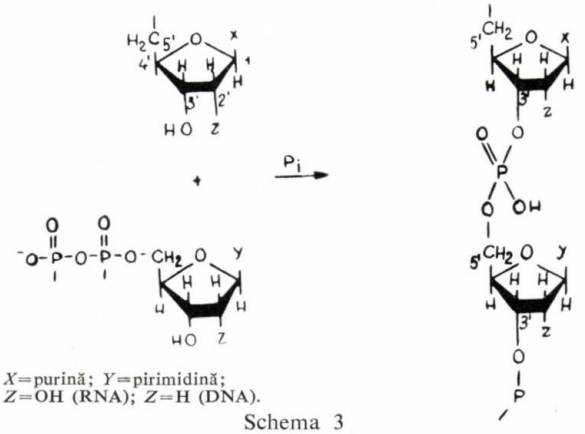
Nucleotida

Acid guanosin-3-fosforic (Acid (3′)-guanilic) $X=H_2PO_3$ — Acid citidin-3-fosforic (Acid (3′)-citidilic) $X=H_2PO_3$ — (Acid (5′)-adenilic (din muşchi)

Schema 2

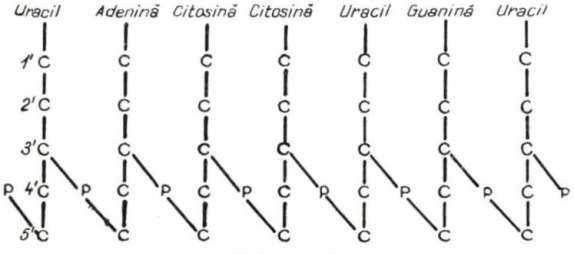
În denumirea acidului nucleic sau a nucleotidei pentoza nu este menţionată decît uneori, şi aceasta în general, cînd este vorba de dezoxiriboză, specificîndu-se aceasta prin adăugarea prefixului dezoxi; de exemplu: acid (5′)-dezoxiadenilic.

În macromolecula polinucleotidică nucleotidele sînt unite între ele prin resturile de acid fosforic din poziţia 3′ ale unei molecule şi gruparea oxidril din poziţia 5′ a celeilalte molecule (săgeţile punctate din schema 2; schemele 3 şi 4).



X=purină; Y=pirimidină;
Z=OH (RNA); Z=H (DNA).

Schema 3

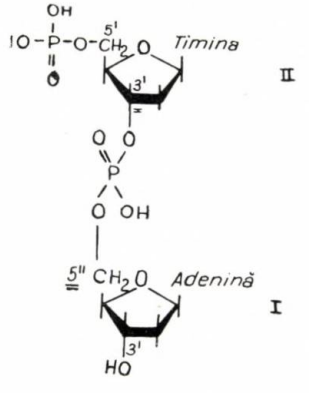


Schema 4

Pentru facilitarea expunerii se precizează că s-a adoptat nomenclatura propusă de K h o r a n a [1], şi anume: se consideră o polinucleotidă, un lanţ (catenă macromoleculară) în care fiecare nucleotidă esterifică o grupă hidroxil a celei următoare (şi nu ca un număr de nucleozide legate între ele prin legături fosfodiesterice, cum consideră alţi autori) [2]. Aceasta este necesar pentru a putea preciza legătura fosforului, deoarece, deşi în natură toate legăturile internucleotidice sînt probabil $C_{5'}—C_{3'}$, compuşii sintetici pot conţine o varietate de legături ($C_{5'}—C_{5'}$, $C_{3'}—C_{3'}$ etc.).

Se utilizează deci denumirea de acid citidilic-(5′) sau acid (3′)-adenilic (menţionaţi anterior), numărul în paranteză referindu-se la atomul de carbon implicat în legătură fosfodiesterică.

Legăturile internucleotidice vor fi descrise ca şi în cazul oligozaharurilor, adică numele fiecărui radical nucleotidic fiind urmat de două numere despărţite printr-o săgeată, încadrate în paranteze şi inserate în nume prin liniuţe. Primul şi al doilea număr se referă la carbonii nucleozidei precedente şi următoare ataşat de grupa fosfodiesterică. De exemplu:



Schema 5

Acidul dezoxiadenilil — (5′→3)-′dezoxitimidilil — (5′)-fosforic.
I ↓ II
legătură internucleotidică

Sinteza polinucleotidelor

A. *Generalităţi*

Paralel cu lucrările de izolare a acizilor nucleici, stabilirea structurii unităţilor componente, a modului de legătură etc. semnalate, de mai bine de 40 de ani, preocuparea majoră a multor laboratoare şi institute de cercetări din lumea întreagă o constituie lucrările de sinteză în domeniul acizilor nucleici: sinteza bazelor purinice şi pirimidinice, sinteza nucleozidelor şi nucleotidelor, precum şi sinteza polinucleotidelor.

Sinteza nucleotidelor ca monomeri ai polinucleotidelor, cu intermediarii menţionaţi, a fost realizată cu deplin succes prin lucrările lui T o d d şi colaboratorii [19—20].

Sinteza polinucleotidelor constituie o problemă de un deosebit interes teoretic şi practic; teoretic, deoarece în felul acesta se pot elucida o serie de nelămuriri în ceea ce priveşte structura şi formarea acizilor nucleici în organism, şi practic, deoarece se întrevede posibilitatea obţinerii prin sinteză a unor produşi mai mult sau mai puţin asemănători cu cei naturali şi a unor derivaţi ai acestor produşi, care pot exercita o influenţă asupra organismului (radioprotecţie, radiosensibilizare, produşi anticancerоşi etc.).

Sinteza polinucleotidelor a fost atacată pe mai multe căi, şi anume:

— *Biosinteza* (în interiorul celulelor vii).

— *Biosinteza enzimatică in vitro* (cu extracte acelulare), realizate cu succes şi constituind subiectul a numeroase publicaţii în domeniul medical, biologic, biochimic etc.

— *Sinteza enzimatică*, utilizînd nucleotide sintetice, dar care sînt polimerizate în prezenţa unui catalizator biochimic — enzima polinucleotid, fosforilaza sau polimeraza; în felul acesta s-au obţinut polinucleotide identice cu cele naturale, capabile să reproducă codul genetic în sinteza proteinelor.

— *Sinteza chimică propriu-zisă*, care este abia la început, dar care, prin lucrările excepţionale efectuate în ultimii ani de K h o r a n a şi colaboratorii săi, permite să se întrevadă posibilităţi de realizări surprinzătoare.

Studiul acizilor nucleici va putea fi aprofundat prin aplicarea metodelor chimice de polimerizare a mononucleotidelor, în aceeaşi măsură în care studiul proteinelor a putut fi aprofundat în momentul cînd au fost obţinute sintetic polipeptidele care constau dintr-un singur tip de aminoacid.

B. *Sinteza chimică a polinucleotidelor*

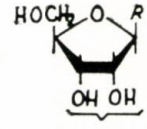
Prepararea polinucleotidelor sintetice cu structură bine definită şi cu macromolecule de mărimi variate este interesantă nu numai prin faptul că se pot obţine mai multe informaţii referitoare la structura şi proprietăţile acizilor nucleici, ci şi prin aceea că în felul acesta se poate pune la dispoziţie o materie primă binecunoscută chimic, care fără îndoială va oferi posibilitatea efectuării de noi studii chimice, fizico-chimice şi biochimice în domeniul polinucleotidelor.

Din punct de vedere chimic, problema sintezei polinucleotidelor se reduce la realizarea legăturilor internucleotidice, adică la legarea nucleotidelor prin resturile de acid fosforic.

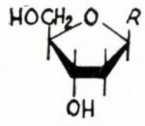
Problemele principale care se pun pentru realizarea sintezei specifice a legăturilor internucleotidice care apar în natură ($C_{5'}—C_{3'}$) sînt:

a) obţinerea unei mononucleozide protejată în aşa fel încît numai grupa hidroxilică dorită ($C_{3'}$ sau $C_{5'}$) să fie liberă pentru reacţia de fosforilare, iar grupele protectoare să fie astfel alese, încît ele să poată fi înlăturate, în final, în condiţii care să nu cauzeze ruperi ale altor părţi ale moleculei;

b) crearea legăturii fosfodiesterice fie prin fosforilarea treptată a două nucleozide protejate, fie prin activarea adecvată a grupării fosforice a unui derivat mononucleotidic preformat, pentru reacţia cu grupa hidroxilică a unei a doua nucleozide sau nucleotide.

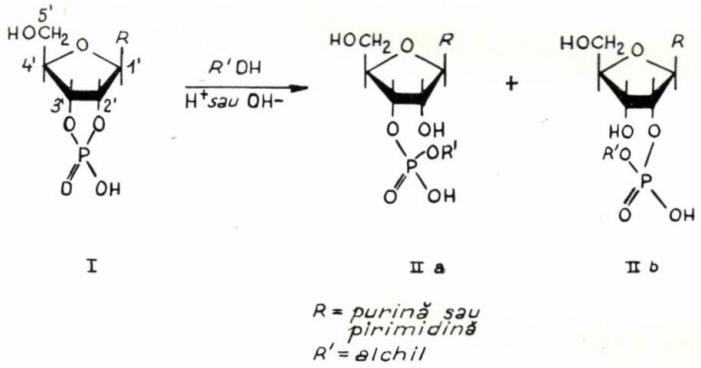
În seria ribonucleozidelor  R = purină sau pirimidină

prepararea acestor intermediari este mai complicată, din cauza prezenţei sistemului *cis* α-glicol.

În seria dezoxiribonucleotidelor  această dificultate nu există şi de aceea rezultate satisfăcătoare s-au obţinut mai întîi în acest domeniu.

★

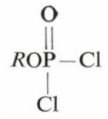
Primele încercări au fost efectuate pentru a sintetiza fosfaţi dinucleozidici în seria ribozei printr-o reacţie de transesterificare a fosfaţilor ciclici ai ribonucleozidei-2′,3′ (I) obţinuţi anterior prin sinteză de către K h o r a n a şi colaboratorii [3]:



Schema 6

În timp ce sinteza alchilribonucleozid-fosfaţilor (II) prin acest procedeu a avut un succes deplin în cazul utilizării unui exces mare de alcool *R′*OH, încercările de obţinere a unui dinucleozid-fosfat pornind de la o nucleozidă (deci cu o cantitate limitată de compus hidroxilic) au fost în general fără rezultate.

Atenţia s-a îndreptat apoi către un reactant bifuncţional:

 în care *R* = fenil sau *p*-nitrofenil

utilizat cu succes de B a e r şi colaboratorii în sinteze în domeniul fosfolipidelor, acest tip de reactant fiind utilizat de K h o r a n a şi colaboratorii pentru fosforilarea a două nucleozide protejate.

p-Nitrofenil-fosfodiclorhidratul a dat rezultate bune pentru obţinerea legăturii dinucleozid-fosfat $C_{5'}—C_{5'}$, dar nu pentru obţinerea legăturii $C_{5'}—C_{3'}$.

În sfîrşit cercetările au fost orientate către activarea *in situ* a unui monoester al acidului fosforic (de exemplu o mononucleotidă preformată) şi reacţia derivatului activat cu un compus hidroxilic (nucleozidă-nucleotidă) pentru a da direct un diester.

Activarea monoesterilor acidului fosforic poate fi realizată în soluţie, prin acţiunea fie a *p*-toluensulfanilclorurii, fie a diciclohexilcarbădiimidei.

Sinteze în seria dezoxiribozei

A. *Sinteza dinucleozid-fosfaţilor*

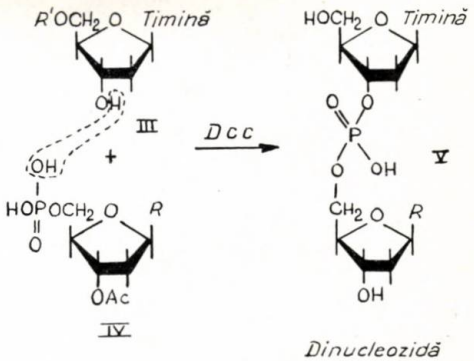
Pentru stabilirea metodei generale de obţinere a legăturilor internucleotidice $C_{5'}—C_{3'}$ s-a utilizat în primul rînd reacţia dintre dezoxiribonucleozid-5′-fosfaţi (relativ uşor accesibili), şi anume nucleotidele avînd poziţia 3′ protejată şi nucleozidele respective blocate în poziţia 5′.

Astfel s-a utilizat:

Componenţa nucleozidică blocată în poziţie 5′)	5′-O-Tritil dezoxitimidina 5′-O-Acetil dezoxitimidina	(III) *a* (Timidină + clorură de tritil) (III) *b* (Timidină + anhidridă acetică)
Componenţa nucleotidică (avînd poziţia 3′ protejată)	(IV) *a* Acid (5′) dezoxi-3′-O-acetil-timidilic (prescurtat acid 3′-O-acetil-timidilic (5′)	Acetilarea acidului 5′-dezoxitimidilic Fosforilarea 3′-O-acetil-timidinei cu dibenzilfosfoclorhidrat
	(IV) *b* Acid (5′) dezoxi-3′-O-acetil-*N*-acetil-adenilic (acid 3′-O-acetil-*N*-acetil-adenilic (5′)	Acetilarea nucleotidelor respective
	(IV) *c* Acid (5′) dezoxi-3′-O-acetil-*N*-acetil-citidilic (Acid 3′-O-acetil-*N*-acetil-citidilic (5′)	

Obţinerea reactanţilor menţionaţi (diferitele nucleozide şi nucleotide, avînd poziţiile 5′, respectiv 3′ protejate) reprezintă lucrări dificile de chimie organică [3, 4, 5].

Reacţia are loc în mediu de piridină anhidră în prezenţa catalizatorului *p*-toluensulfoclorură sau diciclohexilcarbodiimidă şi se formulează astfel:



(III) *a*) R' = tritil (trifenilmetil)
b) R' = acetil
5′-O-tritil (acetil) timidina

(IV) *a*) Acid 3′-O-acetil-timidilic (5′)
a) R = timina
b) R = *N*-acetil-adenina
c) R = *N*-acetil-citosina

(V) *a*) R = timină
b) R = adenină
c) R = citosină

Schema 7

După îndepărtarea grupelor de protecţie (tritil-acetil) prin hidroliză acidă blîndă, produsele se separă prin cromatografie pe hîrtie.

Definirea dinucleozidei (V *a*) = timidilil (5′ → 3′) timidina se face analitic, prin absorbţie în ultraviolet, prin hidroliza enzimatică şi acidă etc.

B. *Sinteza dinucleotidelor*

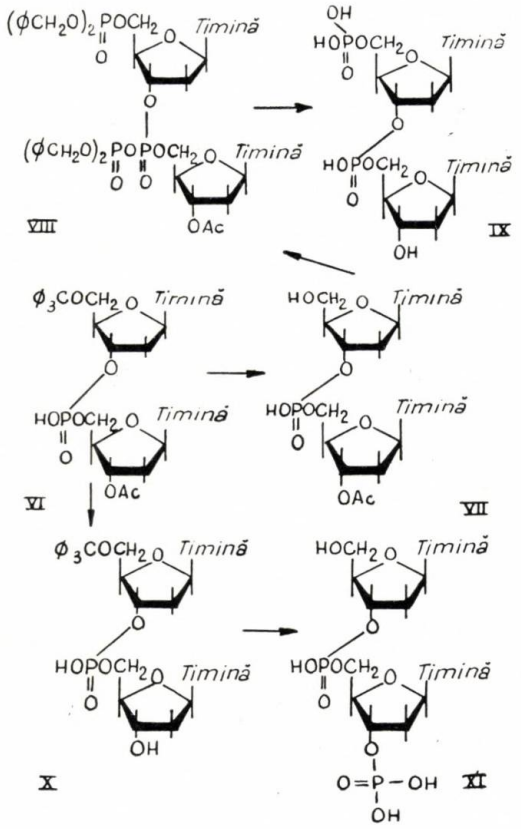
Lucrările au fost extinse la sinteza dinucleotidelor [conţinînd o legătură fosfodiesterică ($C_{5'} \rightarrow C_{3'}$) şi avînd o grupă terminală de fosfat monoesterificat].

Pentru aceasta s-au utilizat două metode, ambele cu rezultate satisfăcătoare:

— *Prima metodă* (schema 8) constă în fosforilarea unui fosfat dinucleozidic protejat în mod adecvat pentru a da o dinucleotidă cu o grupă terminală, 5′ sau 3′, fosforică. Această metodă necesită deblocarea selectivă fie a grupului hidroxil 3′ de la un capăt sau 5′ de la celălalt al 3′-O-acetil-timidilil-(5′→3′)-

5′-O-tritil-timidinei (VI) [intermediar în sinteza timidilil-(5′→3′)-timidinei descrise anterior]. Astfel, pentru prepararea ditimidindinucleotidei cu o grupare fosforică 5′ (IX), intermediarul (VI) este supus unui tratament acid pentru îndepărtarea grupei tritil şi produsul 3′-O-acetil-timidilil-(5′ → 3′)-timidina (VII) este fosforilat cu dibenzilfosfoclorhidrat pentru a da pirofosfatul tetrasubstituit (VIII), care este apoi hidrolizat cu alcalii (legătura pirofosforică şi gruparea acetil); prin îndepărtarea grupărilor benzilice prin hidrogenare se obţine produsul final (IX).

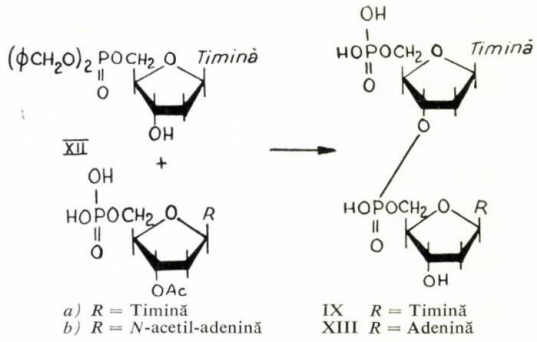
Pentru obţinerea dinucleotidei izomere ce conţine o grupare fosforică 3′, intermediarul (VI) este tratat cu alcalii pentru a da timidilil (5′ → 3′)-5′-O-tritil-timidina (X), care, prin fosforilare (operaţie mult mai dificilă decît cea descrisă datorită relativei inerţii a grupării hidroxil 3′), îndepărtarea grupării pirofosforice (tratare cu alcalii), hidroliza grupării tritil (acid acetic) şi îndepărtarea grupării benzilice prin hidrogenare, dă produsul principal (XI) 3′-O-fosfat-timidilil (5′ → 3′)-timidina:



Schema 8

A doua metodă (schema 9) — mai generală — implică activarea unui monoester al acidului fosforic (mononucleotida), care urmează să fosforileze funcţia hidroxil a unei a doua nucleotide, protejată în mod corespunzător. Astfel, o mononucleotidă conţinînd o grupă de acid fosforic protejată, ca de exemplu: 5′-O-dibenzil-fosfo-timidina (XII) (obţinută prin hidroliza alcalină a 3′-O-acetil-5′-O-dibenzil-fosfo-timidinei), reacţionează cu restul de acid fosforic al acidului 3′-O-acetil-timidilic-(5′) (IV), în prezenţa unui catalizator (DCC — diciclohexilcarbodiimida).

După îndepărtarea grupelor protectoare şi purificare se obţine acidul timidilil (5′ → 3′)-timidilic (5′) (IX). În cazul că se lucrează cu (IV *b*) se obţine (XIII).



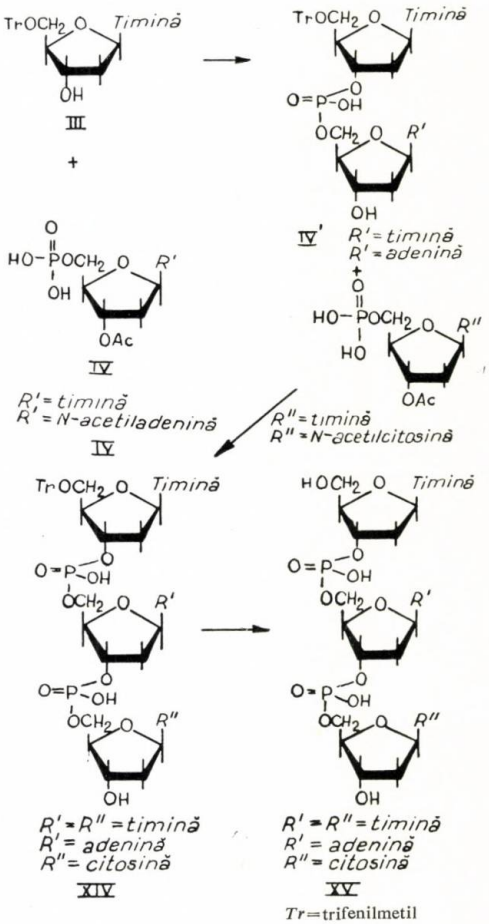
Schema 9

C. *Oligopolimeri dezoxiribonucleotidici*

Prin descoperirea metodei chimice de obţinere a legăturilor internucleotidice $C_{5'} \rightarrow C_{3'}$ s-a creat posibilitatea obţinerii polimerilor dezoxiribonucleotidici, care, pentru moment, a fost realizată numai parţial (oligopolimeri). (Problema prezintă chiar în acest studiu o deosebită importanţă prin faptul că pînă în prezent nu au putut fi preparaţi polimeri constînd din resturi dezoxiribonucleotidici de un singur tip.)

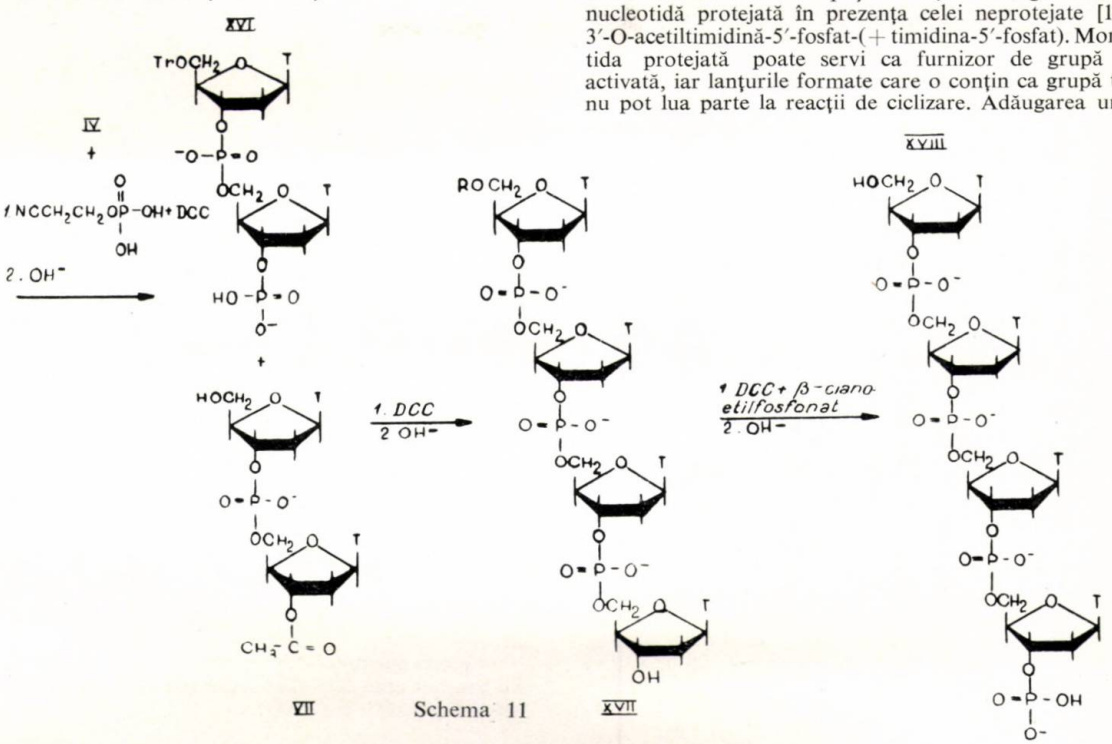
Oligopolimerii nucleotidici au putut fi obţinuţi fie prin sinteză în trepte, fie prin polimerizarea nucleotidelor protejate în mod adecvat, sau chiar neprotejate [6, 7, 8].

Sinteza în trepte. În primul caz, metoda reacţiei dintre nucleotidele protejate, avînd o grupă esterică 5′ liberă, şi nucleotidele protejate, avînd o grupă hidroxil 3′ liberă, a fost extinsă pentru obţinerea mai departe a tri-, tetra- şi pentanucleotidelor (astfel au fost realizate timidilil-(3′ → 5′)-timidilil-(3′ → 5′)-timidina sau timidilil-(3′ → 5′)-deoxiadenilil-(3′ → 5′)-deoxicitidina etc.) [7]:



Schema 10

Problemele majore în această sinteză în trepte sînt, în primul rînd, acelea ale protecţiei grupelor aminice în inelele eterociclice şi a grupelor hidroxil primare şi secundare din pentoză şi apoi acelea privind reactivitatea legăturilor fosfodiesterice în timpul activării unei grupări fosfomonoesterice pentru a fi capabilă să fosforileze o grupare hidroxilică dintr-un alt component. De aceea, s-au executat sinteze în trepte prin condensarea fragmentelor mono- şi dinucleotidice, lucrîndu-se şi în alternativa cînd o grupare fosforică 3′ a unei nucleotide este activată pentru fosforilarea hidroxilului 5′ al unui al doilea component [6]. În acest caz fosforilarea se efectuează cu un amestec de β-cianoetil-fosfat şi diciclohexilcarbodiimidă urmată de un tratament alcalin blînd (schema 11):



Schema 11

Deşi nu s-au tras încă concluzii nete, pînă în prezent se poate deduce că metoda de condensare a unei grupe fosforice (3′) cu o grupare hidroxil (5′) nu este preferabilă celei care preconizează condensarea unei grupări fosforice (5′) cu o grupare hidroxil (3′), aceasta din punctul de vedere al randamentului, al stabilităţii componenţilor şi al disponibilităţii de materii prime (dezoxiribonucleozid-5′-fosfaţi).

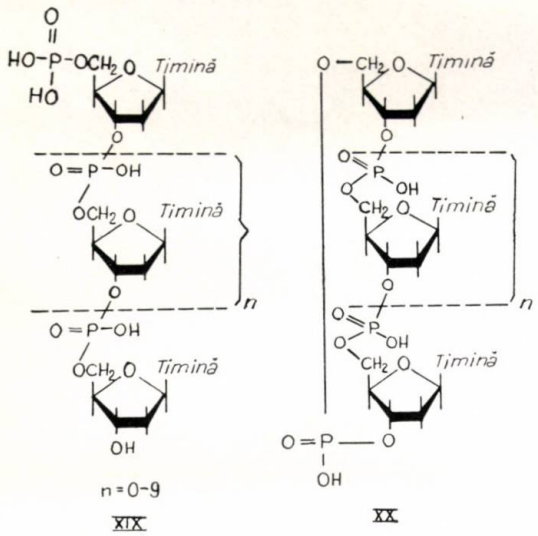
În ambele cazuri se obţin, însă, şi produşi secundari.

Polimerizarea nucleotidelor la oligonucleotide. Prin tratarea timidinei 5′-fosfatului cu *p*-toluen-sulfoclorură sau diciclohexilcarbodiimidă (DCC) în piridină anhidră, se obţin produşi polimeri liniari de tipul (XIX) avînd pînă la 11 unităţi, precum şi oligonucleotide ciclice avînd structura generală (XX) [9] (schema 12).

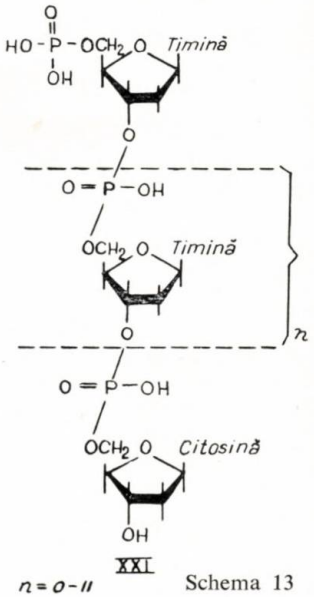
Metodele de separare şi caracterizare a polinucleotidelor chimice şi enzimatice se bazează pe cromatografiere pe hîrtie, electroforeză pe hîrtie, separare pe răşini schimbătoare de ioni, analiză prin absorbţie în ultraviolet, hidroliză enzimatică etc. [3, 6, 7, 20].

Reacţia de formare a oligopolimerilor ciclici, concomitentă cu reacţia de formare a oligopolimerilor liniari, este importantă atunci cînd se lucrează cu reactanţi neprotejaţi. Pentru reducerea numărului de compuşi ciclici, se adaugă o cantitate de nucleotidă protejată în prezenţa celei neprotejate [10], de la 3′-O-acetiltimidină-5′-fosfat-(+ timidina-5′-fosfat). Mononucleotida protejată poate servi ca furnizor de grupă fosforică activată, iar lanţurile formate care o conţin ca grupă terminală nu pot lua parte la reacţii de ciclizare. Adăugarea unei cantităţi de circa 50% 3′-O-acetiltimidină-5′-fosfat inhibă complet reacţia de ciclizare, dar în acest caz rămîne în produsul final o cantitate apreciabilă de mononucleotidă. Raportul de 1/3 de 3′-O-acetiltimidina-5′-fosfat faţă de timidina-5′-fosfat reprezintă un compromis acceptabil, apar dinucleotide ciclice şi un număr foarte mic de tri- şi tetranucleotide ciclice.

În felul acesta au fost preparate serii omologe de timidinpolinucleotide conţinînd pînă la 12 unităţi, avînd la unul dintre capete gruparea deoxicitidinică:



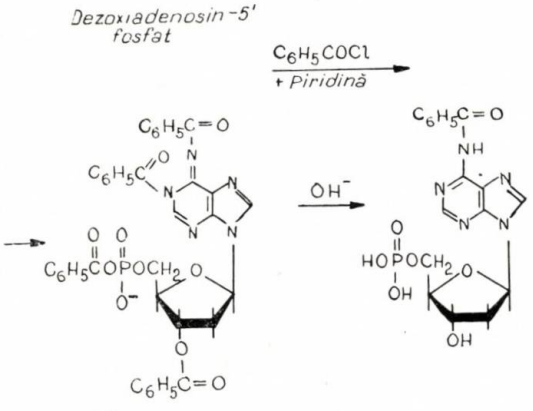
Schema 12



Schema 13

Problema realizării sintetice a polinucleotidelor extinsă la alte dezoximononucleotide în afară de timidină prezintă o serie de dificultăți, ca de exemplu aceea a reactivității grupărilor amino din inelul purinic sau pirimidinic. Aceste dificultăți au fost învinse prin protejarea acestor grupări; astfel, de exemplu, s-a obținut ca material inițial *N*-anisil-dezoxicitidina-5′-fosfat [11], *N*-benzoildezoxiadenosin-5′-fosfatul [12], (XXIII).

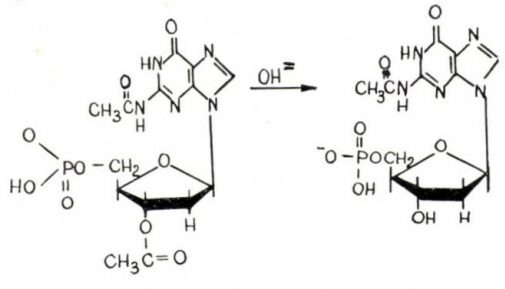
Lucrările de protejare a bazelor aminice din nucleotide sînt relativ complicate. S-au acilat astfel nucleotidele în întregime și apoi s-au îndepărtat toate grupările acil, cu excepția celor legate de grupa amino (pentru aceasta a fost nevoie să se studieze viteza de deacilare a grupărilor *N*- și O-acil în diferitele mononucleotide) (schema 14):



XXII Schema 14 XXIII

Pentru obținerea oligomerilor liniari, cu minimum de ciclizare intramoleculară, se utilizează un amestec de mononucleotidă avînd numai gruparea amino protejată și 25% mononucleotidă avînd gruparea 3′-hidroxil protejată (*N*,3′-O-diacetil-dezoxi-adenosin-5′-fosfat sau *N*,3′-O-dibenzoil-dezoxiadenosin-5′-fosfat și *N*-benzoil-dezoxiadenosin-5′-fosfat).

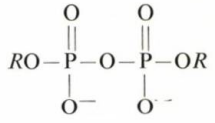
Pentru obținerea oligomerilor dezoxiguanosin-5-fosfatului [14], s-a acetilat întîi mononucleotida cu anhidridă acetică, obținîndu-se *N*, O-3′-diacetil-dezoxi-guanosin-5′-fosfatul (XXIV) care apoi este O-deacetilată selectiv:



XXIV Schema 15 XXV

Studiul comparativ al diferiților agenți de polimerizare [13] (*p*-toluen-sulfoclorură, diciclohexilcarbodiimida, difenil-fosfoclorhidrat, diizopropilcarbodiimida, dimetil-formamida, dimetil-sulfoxidul, etoxiacetilena, *N*-etil-5-fenilizoxazolul, fluoroborat, etilmetafosfatul etc.) a dus la concluzia că cei mai activi dintre aceștia sînt diciclohexilcarbodiimida și sulfoclorurile aromatice [17].

În ceea ce privește mecanismul de reacție se presupune că procesul de formare a legăturilor internucleotidice (fosfodiesterice), cînd se pornește de la mononucleotidă, trece printr-o serie de faze, prima fiind aceea a formării dinucleozidpirofosfaților P_1, P_2 simetrici:



Sinteze în seria ribozei

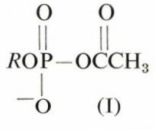
Oligopolimeri ribonucleotidici

După cum s-a arătat, pentru realizarea legăturilor $C_{3'}-C_{5'}$ inter-ribonucleotidice, existența grupei hidroxilice 2′ prezintă serioase complicații; după cum era de așteptat, atenția cercetării s-a îndreptat către protejarea grupei 2′—OH^- printr-un agent care să poată fi îndepărtat în condiții blînde [15, 16].

Intermediarul utilizat în primele lucrări în această serie [15] a fost 2′-O-tetrahidropiran-ribonucleozid-3-fosfatul, care a fost condensat cu ribonucleozide protejate avînd grupa 5′-hidroxil liberă pentru a da dinucleotide; tratamentul acid pentru îndepărtarea grupei tetrahidropiran a cauzat, însă, și o izomerizare a legăturii internucleotidice ($C_{3'} - C_{5'} \rightleftharpoons C_{2'} - C_{5'}$). Pentru aceasta s-a căutat un protector labil în mediu alcalin, care să poată fi îndepărtat fără izomerizarea legăturii internucleotidice. 2′,5′-di-O-acetiluridin-3′-fosfatul și 2′-O-acetil-uridin-3′-fosfatul au fost intermediarii care s-au pretat cu succes la obținerea oligonucleotidelor cu legături $C_{3'} - C_{5'}$ [16].

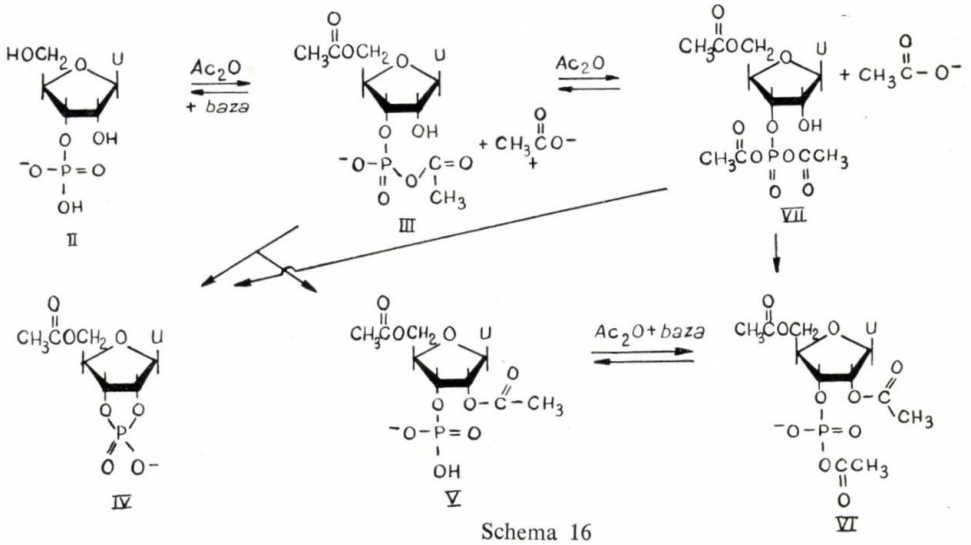
Obținerea 2′,5′-di-O-acetil-uridin-3′-fosfatului se face după schema 16.

Reacția agentului de acilare (de exemplu anhidridă acetică) cu anionul unui fosfomonoester (de exemplu mononucleotida) duce la un acil fosfat (I):



(I)

În cazul ribonucleozid-3′-fosfatului (II), anhidrida corespunzătoare (III) dă fosfatul ciclic 2′, 3′ (IV), sau produce acetilarea hidroxidului vecin 2′ (V) [care poate trece însă în anhidrida mixtă (VI)]. Compusul (III) reacționează mai departe cu anhidrida acetică pentru a da (VII), care duce la fosfatul ciclic (IV) și la 2′-O-acetil-derivatul (VI). Alegînd condițiile

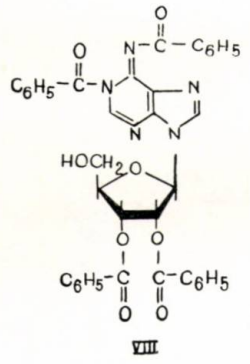


II III VII IV V VI

Schema 16

de reacţie cele mai potrivite, s-a putut obţine produsul principal (V) [uridin-3′-fosfat în piridină anhidră şi anhidridă acetică în exces (10/1), în prezenţa acetatului de tetraetilamoniu duce la 2′,5′-di-O-acetiluridin-3′-fosfat cantitativ]. Produsul a fost identificat prin trecere în monometilester, apoi metil-uridin-3′-fosfat care este degradat de ribonucleaza din pancreas la uridin-3′-fosfat.

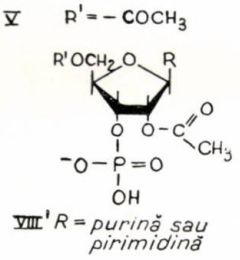
Prin condensarea 2′,5′-di-O-acetiluridinei-3′-fosfatului (V) cu $N,N,O^{2'},O^{3'}$-tetrabenzoiladenosinei (VIII) în prezenţa DCC, urmată de hidroliză alcalină pentru îndepărtarea grupelor protectoare, s-a obţinut uridilil-(3′ → 5′)-adenosina:



VIII

Schema 17

În timp ce sinteza în trepte necesită intermediarul de tip (VIII), în care grupa R' să poată fi îndepărtată selectiv, pentru sinteza ribo-



Schema 18

oligonucleotidelor prin polimerizarea mononucleotidelor, necesită obţinerea 2′-O-acilribonucleozid-3′-fosfatului.

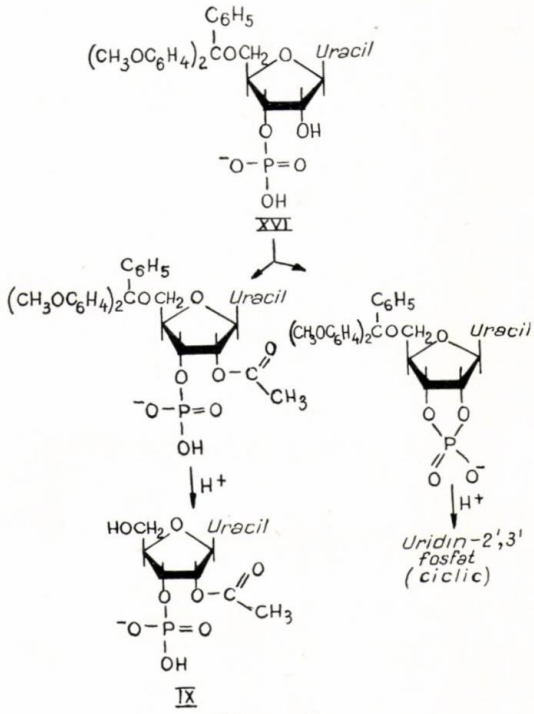
2′-O-acetiluridin-3′-fosfat. Pentru obţinerea 2′-O-acetiluridin-3′-fosfatului (IX) s-au pus la punct trei metode. Materia primă pentru *prima metodă* (schema 19) o constituie 5-O-tetrahidropiran-uridin-3′-fosfatul (XI), care la rîndul său se prepară din 2′,5′-di-O-tetrahidropiran-uridin-3′-fosfatul (X) (obţinut din uridin-3′-fosfat şi 2,3-dihidrofuran, în dimetilsulfoxid în prezenţa acidului trifloracetic).

Prin tratarea acidă a (X) se obţine un amestec de monotetrahidropiran – derivaţi izomeri (XI şi XII), care sînt separaţi prin tratare cu clorura de di-*p*-metoxitritil [care cu (XII) dă di-*p*-metoxitritil derivatul].

Reacţia produsului (XI) (izolat pur) cu anhidridă acetică în piridină dă un amestec de 2′-O-acetil-5′-O-tetrahidropiran-uridin-3′-fosfat (XIV) şi 3′-O-tetrahidropiran-uridin-2′, 3′-fosfat (ciclic) (XV). Aceşti produşi duc, prin tratare acidă, la un amestec de uridin-2′- (sau 3′)-fosfat şi 2′-O-acetiluridin-3′-fosfat (IX), din care se separă produsul dorit prin cromatografiere pe o coloană de celuloză.

A doua metodă de obţinere a 2′-O-acetiluridin-3′-fosfatului (schema 20) porneşte de la tratarea uridin-3′-fosfatului cu clorură de di-*p*-metoxitritil, pentru a obţine 5′-O-di-*p*-metoxitrituridin-3′-fosfatului (XVI); acesta din urmă cu anhidrida acetică dă din nou un amestec de fosfat ciclic 2′, 3′ şi 2′-O-acetilfosfat.

După tratarea acidă pentru îndepărtarea grupelor di-*p*-metoxitritil, produsele se separă prin cromatografiere pe o coloană de celuloză.

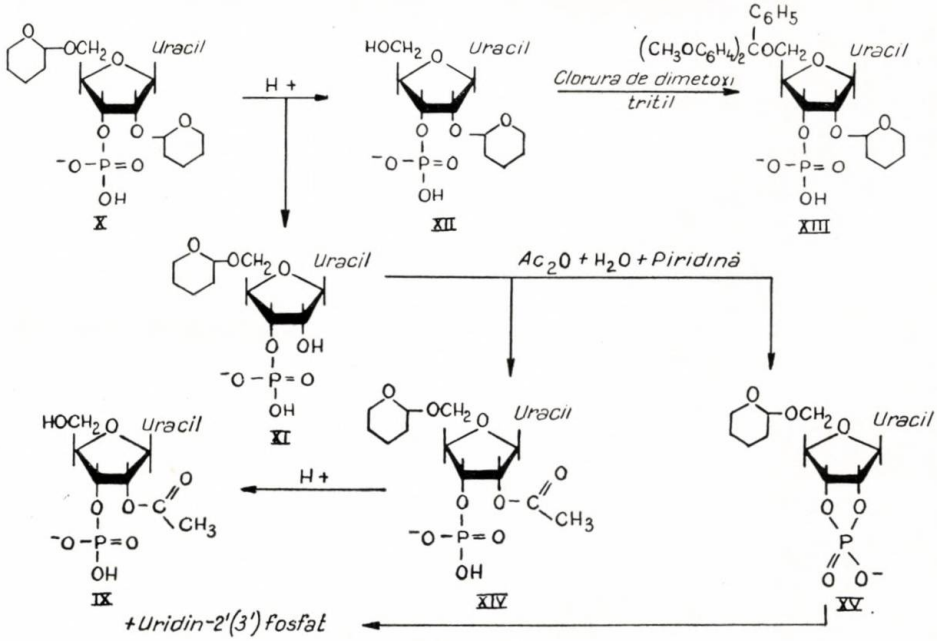


Schema 20

Studii foarte recente [18] au pus la punct *a treia metodă*, care a dat cele mai bune rezultate (schema 21).

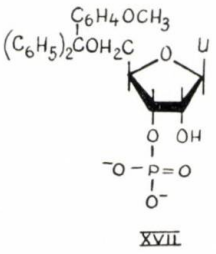
Prin tratarea cu anhidridă acetică în prezenţa tetraetilamoniului a 5′-O-monometoxitritiluridin-3′-fosfatului (XVII) (obţinut din uridin 3′-fosfat şi clorură de monometoxitritil), se obţine acetilarea cantitativă a grupei hidroxil 2′ (IX); produsul iniţial este anhidrida mixtă (XVIII) şi (XIX), din care se îndepărtează întîi grupa metoxitritil, apoi ionii acetat, operaţii urmate de tratarea cu piridină apoasă pentru hidroliza completă a (XX).

2′-O-acetiluridin-3′-fosfatul, preparat prin cele trei metode, a fost caracterizat prin trecere în metil-uridin-3′-fosfat, care a fost complet degradat de către ribonucleaza din pancreas.



Schema 19

Sinteza uridin-oligonucleotidelor a fost realizată prin polimerizarea 2′-O-acetiluridin-3′-fosfatului, în condiţii analoge cu cele utilizate în seria dezoxiribonucleotidelor, în prezenţa diciclohexilcarbodiimidei.

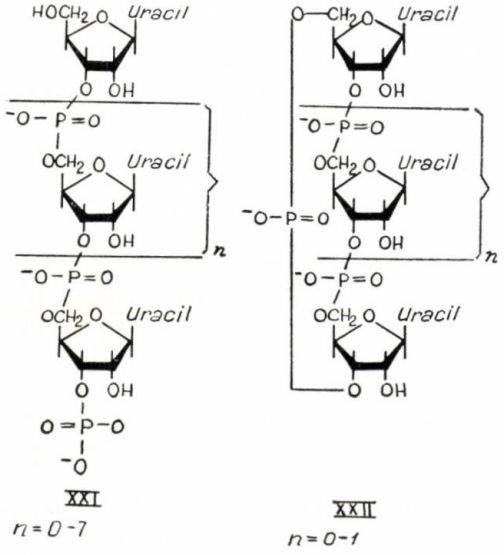


XVII

Pentru a se evita ciclizările intramoleculare 3′, 5′, care în cazul ribonucleotidelor sînt chiar mai frecvente decît în seria dezoxiribonucleotidelor, se adaugă 20% produs complet protejat[2′,5′-di-O-acetiluridin-3′-fosfat (V)]. Prin introducerea 2′,5′-di-O-acetiluridin-3′-fosfatului, se reduc reacţiile secundare prin formarea lanţurilor oligonucleotidice cu o grupare terminală 5′-O-acetil.

După îndepărtarea grupelor acetil, prin tratare cu amoniac şi separare prin cromatografiere pe o coloană de celuloză, urmată de purificare prin cromatografiere pe hîrtie şi electroforeză pe hîrtie, se obţin două tipuri de oligonucleotide liniare [structură generală (XXI)] şi ciclice (XXII), alături de unele produse secundare (schema 22).

Oligonucleotidele (pînă la hexanucleotide) au fost caracterizate prin cromatografiere şi degradare enzimatică.



XXI

XXII

Schema 22

Probleme pentru viitor

În prezent atenţia cercetării este îndreptată către sinteza ribonucleotidelor care conţin toate cele patru baze purinice şi pirimidinice ce se găsesc în mod curent în natură, şi anume, în primul rînd, punerea la punct a metodelor de obţinere a derivaţilor protejaţi ai respectivelor ribonucleozide şi nucleotide, şi apoi generalizarea studiului de sinteză a legăturilor inter-ribonucleotidice, utilizîndu-se aceşti derivaţi.

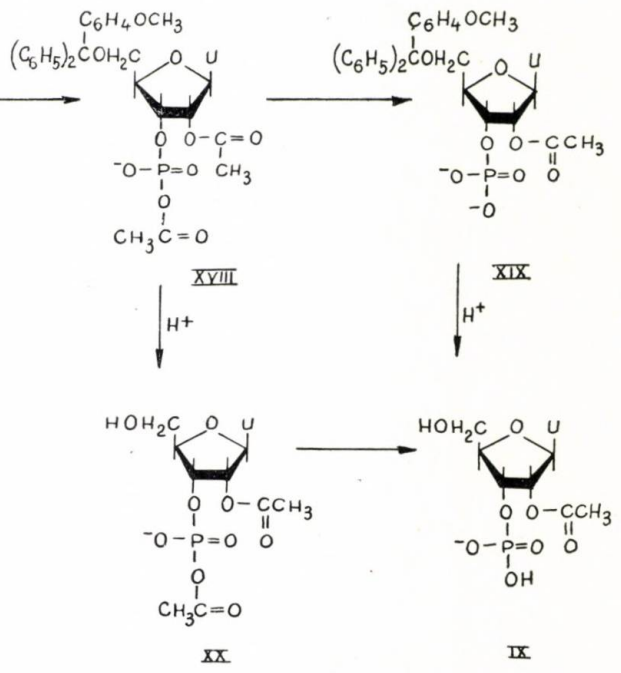
O aplicare practică imediată a studiilor teoretice va fi obţinerea pe această cale a oligopolimerilor care conţin alţi derivaţi purinici şi pirimidinici decît cei naturali (de exemplu 5-halogen-uridine), care vor putea avea influenţă asupra organismului animal (radiosensibilizare).

Polimeri de acest fel au fost obţinuţi pe cale enzimatică [21].

Copolimerii obţinuţi pînă în prezent sînt cel mult binari (citidil-adenozina, guanilil-adenozina, guanilil-uridina etc.) [21], dar scopul final este acela al obţinerii copolimerilor cuaternari, şi anume copolimeri cuaternari cu o anumită secvenţă a bazelor purinice şi pirimidinice.

Studiile asupra catalizatorilor de polimerizare [17] urmăresc descoperirea de noi catalizatori cu o mai bună activitate decît aceea a ciclohexilcarbodiimidei sau *p*-toluen-sulfoclorurii şi care să permită obţinerea polinucleotidelor cu grad înalt de polimerizare (oligonucleotidele obţinute pînă în prezent au în molecula] lor pînă la maximum 12 unităţi).

Verificarea finală a polinucleotidelor pur sintetice va fi făcută, ca şi în cazul polinucleotidelor obţinute prin sinteza enzimatică, cînd produsele obţinute vor fi capabile să genereze sinteza aminoacizilor, de o anumită secvenţă, reproducînd codul genetic în sinteza proteinelor.



XVIII XIX

XX IX

Schema 21

Dată fiind importanţa deosebită a studiului acizilor nucleici, această problemă a fost atacată pe diferite căi şi la noi în ţară (Institutul de inframicrobiologie, Institutul Cantacuzino, Centrul de cercetări speciale al M.S.P.S., Institutul de hematologie etc.), aducîndu-se pînă acum şi unele importante contribuţii originale (extragerea RNA din virusul gripal [23] şi caracterizarea lui, biosinteza enzimatică in vitro a DNA [24] etc.). O perspectivă deosebit de interesantă pentru cercetările din ţara noastră este şi aceea a atacării studiului sintezei nucleotidelor şi polinucleotidelor pe cale chimică.

Bibliografie

1. Gilham, P. T. şi Khorana, H. G. În: J. Am. Chem. Soc. **80**, 1958, p. 6 212.
2. Shapiro, H. S. şi Chargraff, E. În: Biochim. et Biophys. Acta, **26**, 1957, p. 596.
3. Smith, M., Moffatt, J. G. şi Khorana, H. G. În: J. Am. Chem. Soc. **80**, 1958, p. 6 204.
4. Michelson, A. M. şi Todd, A. În: J. Chem. Soc., 1953, p. 951.
5. Levene, P. A. şi Tipson, R. S. În: J. Biol. Chem., 1935, p. 623.
6. Weimann, G. şi Khorana, H. G. În: J. Am. Chem. Soc. **84**, 1962, p. 412; Turner, A., Khorana, H. G. În: J. Am. Chem. Soc. **81**, 1959, p. 4 651.
7. Gilham, P. T. şi Khorana, H. G. În: J. Am. Chem. Soc. **81**, 1959, p. 4 647.
8. Weimann, G. şi Khorana, H. G. În: J. Am. Chem. Soc. **84**, 1962, p. 4 329.
9. Tener, G. M., Khorana, H. G., Markham, R. şi Pol, E. H. În: J. Am. Chem. Soc., **80**, 1958, p. 6 223.
10. Khorana, H. G. şi Vizsolyi, J. P. În: J. Am. Chem. Soc. **83**, 1961, p. 675.
11. Khorana, H. G., Turner, A. F. şi Vizsolyi, J. P. În: J. Am. Chem. Soc. **83**, 1961, p. 686.
12. Ralph, R. K. şi Khorana, H. G. În: J. Am. Chem. Soc. **83**, 1961, p. 2 926.
13. Khorana, H. G., Vizsolyi, J. P. şi Ralph, R. K. În: J. Am. Chem. Soc. **84**, 1962, p. 419.
14. Ralph, R. K., Connors, W. J., Schaller, H. şi Khorana, H. G. În: J. Am. Chem. Soc. **85**, 1963, p. 1 983.
15. Goldberg, I. H. şi Khorana, H. G. În: J. Am. Chem. Soc. **84**, 1962, p. 430.
16. Rammler, D. H., Lapidot, V. şi Khorana, H. G. În: J. Am. Chem. Soc. **85**, 1963, p. 1 989.
17. Jacob, T. M. şi Khorana, H. G. În: J. Am. Chem. Soc. **86**, 1964, p. 1 630.
18. Coutsogeorgopoulos, C. şi Khorana, H. G. În: J. Am. Chem. Soc. **86**, 1964, p. 2 926.
19. Todd, A. R. În: Bull. Soc. Chim. *M.* 1948, p. 933–937; Todd, A. R. În: J. Am. Chem. Soc., 1946, p. 647, 855; ibid. 1947, p. 969, 1 052; Khorana, H. G. şi Todd, A. R. În: J. Am. Chem. Soc. 1953, p. 2 257; Michelson, A. M. şi Todd, A. R. În: J. Am. Chem. Soc. 1954, p. 34–40.
20. Changraff, E. şi Davidson, J. N. În: Academic Press INC Publishers, New. York, 1955.
21. Michelson, A. M., Dondon, J. şi Grumberg-Manago, M. În: Biochem. Biophys. Acta, **55**, 1962, p. 529–540.
22. Lohmann, R. şi Khorana, H. G. În: J. Am. Chem. Soc. **86**, 1964, p. 4 189.
23. Portocală, R. În: St. Cerc. Inframicrobiol. nr. 12, dec. 1961, p. 44, supliment.
24. Portocală, R. În: St. Cerc. Inframicrobiol. nr. 4, apr. 1963, p. 441.

A. S. Banciu

ASPECTE TEHNICO-ECONOMICE ÎN FABRICAREA FENOLULUI

Revistele străine de specialitate au înregistrat faptul că R.P.R. a apărut între principalele ţări exportatoare de fenol. Într-adevăr, prin trecerea de la fenolul fabricat la Făgăraş prin procedeul sulfonării şi de la cel obţinut la Hunedoara la cocsificarea cărbunilor, la cel ce se fabrică în oraşul Gheorghe Gheorghiu-Dej prin procedeul cumen, s-a realizat un progres deosebit.

Utilizările fenolului în industria chimică de sinteză organică sînt tot mai importante, de aceea în cele ce urmează se face — după datele din literatura de specialitate — o scurtă prezentare tehnico-economică a procedeelor sintetice de fabricare a fenolului.

Fenolul a fost descoperit în anul 1834 de F. R u n g e, în gudroanele de cărbuni. Această sursă se foloseşte încă şi în prezent, dar ea nu mai este de mult suficientă pentru a asigura cererile tot mai mari de fenol ale industriei chimice, de aceea, sub presiunea necesităţilor, s-au realizat procedee sintetice de fabricare a fenolului. În prezent, fenolul obţinut prin procedee de sinteză reprezintă aproape 90% din total.

Importanţa fenolului reiese din numeroasele şi variatele sale utilizări care au dus la realizarea unei capacităţi mondiale de producţie, în anul 1964, de peste 1,5 mil. t. Cea mai de seamă utilizare este la fabricarea răşinilor fenolformaldehidice care consumă aproximativ jumătate din producţia mondială de fenol (în U.R.S.S. 49%, iar în S.U.A. 43%).

Utilizările fenolului s-au extins de la fabricarea unor medicamente (aspirină), coloranţi şi tananţi sintetici, spre insecticide şi ierbicide, dar un impuls deosebit s-a realizat prin folosirea lui la fabricarea fibrelor sintetice de tip poliamidic (policaprolactamă, nylon). Amintim că şi fibrele sintetice relon de la Săvineşti se fabrică tot din fenol. Este de remarcat că în U.R.S.S., fabricarea caprolactamei absoarbe 14% din fenolul produs, iar rafinarea selectivă a uleiurilor 12%, în timp ce în S.U.A. la fabricarea ierbicidelor se folosesc 12% din fenolul rezultat, iar la fabricarea alchilfenolilor pentru detergenţi şi aditivi pentru lubrifianţi alte 12%.

Baza de materii prime

Fenolul care se obţine din gudroanele ce rezultă la cocsificarea cărbunilor nu reprezintă decît aproximativ 5 kg/t gudroane, ceea ce revine la 0,3 kg/t huilă prelucrată în cocs. Dar, prin cocsificarea cărbunilor rezultă nu numai fenol, ci — printre alte multe produse — şi benzen şi toluen, din care, de asemenea, se poate ajunge la fenol. În anii din urmă cantităţi tot mai mari de benzen şi toluen se fabrică pe cale petrochimică, deci şi petrolul trebuie considerat ca materie primă în fabricarea fenolului şi trebuie menţionat faptul că în prezent petrochimia dă procentul cel mai mare de hidrocarburi aromatice. Un alt produs petrochimic — ciclohexilbenzenul — oferă şi el posibilitatea de a se folosi la fabricarea fenolului.

Literatura de specialitate recentă arată că şi din lignina care rezultă la fabricarea celulozei din lemn se poate obţine fenol, şi un procedeu japonez pe această bază este în fază de instalaţie-pilot.

În concluzie, baza de materii prime pentru fenol este extrem de largă: cărbunele, petrolul, şi în viitor — lignina, deci lemnul.

Procedee sintetice pentru fabricarea fenolului

Pînă nu de mult, în fabricarea fenolului sintetic s-au folosit patru procedee industriale (sulfonare, clorurare, Raschig şi cumen), toate folosind ca materie primă benzenul. De curînd s-a adăugat un alt procedeu care se bazează pe toluen.

În alegerea procedeelor nu numai disponibilul de materie primă este hotărîtor, ci şi posibilitatea utilizării produselor secundare. De o atenţie deosebită se bucură procedeele Raschig şi cumen. În procedeul Raschig benzenul se foloseşte şi la fabricarea derivaţilor cloruraţi, iar în procedeul cumen, rezultă în cantităţi importante şi acetonă care trebuie neapărat valorificată pentru ca procedeul să devină eficient.

Procedeul din toluen duce în prima fază la acid benzoic, care are importante utilizări şi în industria farmaceutică şi ca conservant alimentar.

În prezent există opt procedee pentru fabricarea sintetică a fenolului, şi anume:

— prin sulfonarea benzenului;
— prin clorurarea benzenului;
— prin hidroclorurarea benzenului în prezenţa oxigenului din aer (Raschig);
— cumen;
— prin oxidarea benzenului;
— prin oxidarea toluenului;
— din ciclohexilbenzen;
— din lignină.

Procedeul prin sulfonarea benzenului

Procedeul prin sulfonare este cel mai vechi, fiind aplicat în industrie încă de la sfîrşitul secolului trecut. Fenolul este obţinut din benzen, iar procesul se petrece în două etape:

1. Sulfonarea benzenului pentru obţinerea acidului benzensulfonic, care este transformat apoi în sarea de sodiu a acestuia:

$$a)\ C_6H_6 + H_2SO_4 \longrightarrow C_6H_5-HSO_3 + H_2O$$

$$b)\ 2C_6H_5-HSO_3 + Na_2SO_3 \longrightarrow 2C_6H_5-NaSO_3 + H_2SO_3$$

2. Topirea alcalină a benzensulfonatului de sodiu cu sodă caustică şi obţinerea fenolatului de sodiu din care fenolul este separat prin acidulare:

$$c)\ C_6H_5-NaSO_3 + 2NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + Na_2SO_3 + H_2O$$

$$d)\ 2C_6H_5ONa + H_2SO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} 2C_6H_5OH + Na_2SO_3$$

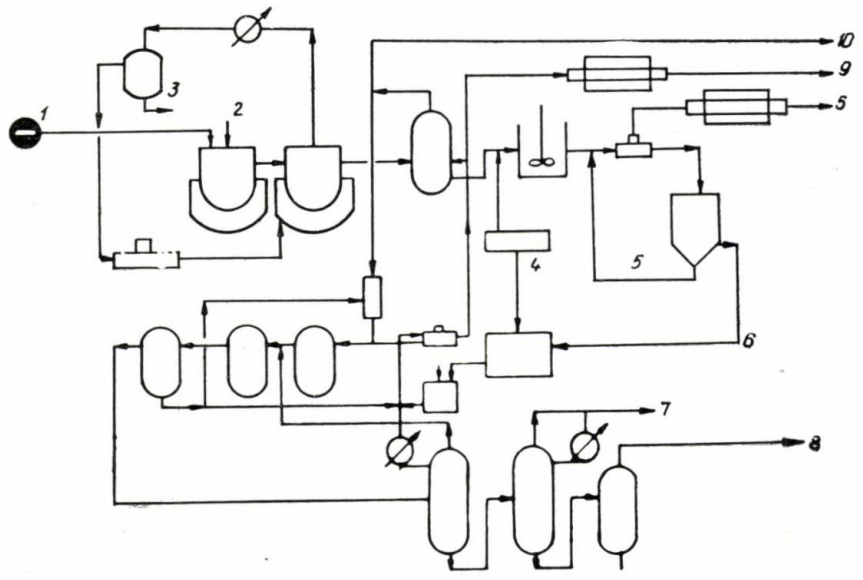


Fig. 1. Procedeul sulfonării:

1 — benzen; *2* — oleum; *3* — apă; *4* — hidroxid de sodiu; *5* — sulfat de sodiu; *6* — benzensulfonat de sodiu; *7* — fenol pur; *8* — fenilfenoli; *9* — sulfit de sodiu; *10* — bioxid de sulf.

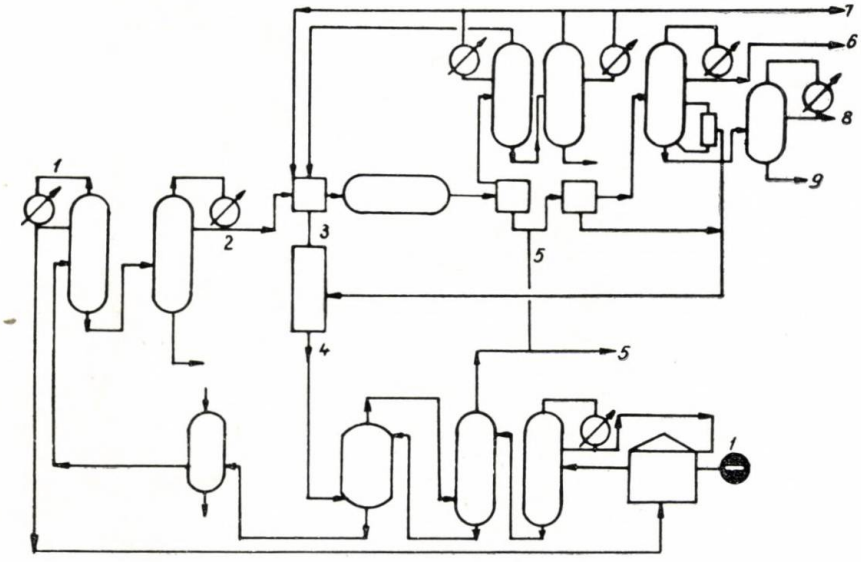


Fig. 2. Procedeul clorurării:

1 — benzen; *2* — clorbenzen; *3* — sodă caustică; *4* — clor; *5* — acid clorhidric; *6* — fenol pur; *7* — difenileteri; *8* — fenilfenoli; *9* — reziduuri.

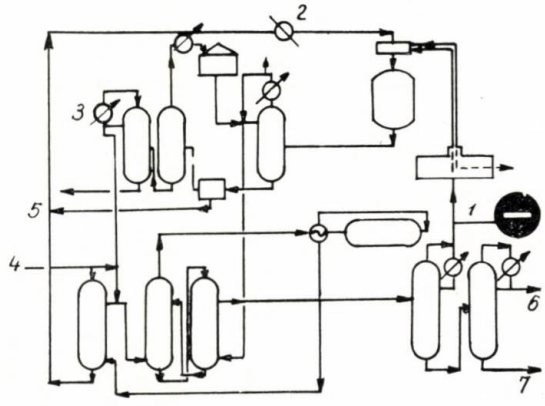


Fig. 3. Procedeul Raschig:

1 — benzen; *2* — acid clorhidric; *3* — clorbenzen; *4* — apă; *5* — acid clorhidric diluat; *6* — fenol; *7* — polidifenili.

Principalul subprodus al topirii alcaline este sulfitul de sodiu (*d*), din care o parte se foloseşte la neutralizarea acidului benzensulfonic (*b*), eliberînd şi bioxid de sulf care se întrebuinţează la obţinerea fenolului din fenolat de sodiu (*d*). La o tonă de fenol rezultă 1 260 kg de sulfit de sodiu care se valorifică optim la fabricarea celulozei, de aceea cuplarea acestui procedeu cu o fabrică de celuloză este recomandabilă.

O variantă a acestui procedeu este topirea directă a acidului benzensulfonic cu sodă caustică; în acest caz reacţia este mai greu de controlat.

Acidularea fenolatului de sodiu se poate face şi cu acid sulfuric diluat, rezultînd ca subprodus sulfat de sodiu.

Un punct slab al procedeului prin sulfonare constă în faptul că era nevoie de acid sulfuric foarte concentrat (100%), iar puterea lui de sulfonare se epuiza cînd concentraţia sa scădea la 66,4%, fiind astfel necesară neutralizarea, cu hidroxid de sodiu, a 45% din acidul introdus. Evitarea risipei de acid se poate face prin eliminarea continuă a apei care apare ca produs secundar prin extracţie azeotropă cu benzen. Perfecţionările aduse în legătură cu neutralizarea continuă şi topirea continuă au dat un nou impuls acestui procedeu.

Randamentul final al acestui procedeu ajunge la 85—92% din cel teoretic.

Procedeul clorurării (Dow)

Fazele procesului de obţinere a fenolului prin clorurare sînt date de reacţiile principale:

1. Benzenul reacţionează cu clorul şi se obţine monoclorbenzen împreună cu HCl şi circa 5% policlorbenzeni:

a) $C_6H_6 + Cl_2 \longrightarrow C_6H_5Cl + HCl$

2. Monoclorbenzenul este tratat la cald cu o soluţie apoasă de sodă caustică şi se obţine fenolat de sodiu, din care fenolul este obţinut prin acidulare cu acidul clorhidric rezultat de la prima fază:

b) $C_6H_5Cl + 2NaOH \longrightarrow$

$\longrightarrow C_6H_5ONa + NaCl + H_2O$

c) $C_6H_5ONa + HCl \longrightarrow$

$\longrightarrow C_6H_5OH + NaCl$

Clorura de sodiu care se formează este supusă electrolizei pentru a se regenera din nou clorul şi soda caustică necesare în proces.

Reacţia de clorurare se petrece la o temperatură apropiată de temperatura de fierbere a benzenului (80°C). Din reacţie rezultă un produs care conţine 30—50% monoclorbenzen, 3—12% diclorbenzen şi 30—50% benzen care nu a reacţionat. Acest produs este mai întîi spălat, şi apoi neutralizat cu sodă caustică diluată. Randamentul obţinut este de 80—95% la faza de clorurare şi 85—88% la faza de hidroliză. Ca un fapt pozitiv al acestui procedeu trebuie arătat că se utilizează căldura de reacţie la preîncălzirea amestecului de reactanţi.

Procedeul Raschig

Prin acest procedeu, fenolul se obţine tot din benzen trecînd în clorbenzen şi hidroliza cu abur a acestuia.

Procesul are următoarele faze:

a) Benzenul este clorurat la monoclorbenzen cu un amestec de acid clorhidric şi aer peste un catalizator (format din cloruri de cupru şi fier):

$$C_6H_6 + HCl + 1/2O_2 \longrightarrow C_6H_5Cl + H_2O$$

b) Monoclorbenzenul este hidrolizat cu abur, peste catalizator, la o temperatură ridicată şi se obţin fenol şi acid clorhidric, care este recirculat la faza întîi:

$$C_6H_5Cl + H_2O \longrightarrow C_6H_5OH + HCl$$

Acidul clorhidric rezultat se recuperează şi se foloseşte din nou la faza întîi a procesului.

Tabela 1

DESCOMPUNEREA PREŢULUI DE COST PENTRU PROCEDEUL RASCHIG

Elemente	$/t	%
Materii prime	150	52,0
Energie şi apă	59	20,0
Manoperă	10	3,5
Întreţinere şi reparaţii	25	8,5
Costurile secţiei	37	13,0
Costurile generale	21	7,0
Asigurări, cheltuieli de brevet	8	3,0
Total	310	107,0
Valorificarea a 8 kg dicloretan	20	7,0
Cost final	290	100,0

Chem. Ztg., **8**, nr. 253, 20 apr. 1962.

În acest procedeu ambele reacţii principale au loc — sub acţiunea catalizatorilor — în fază de vapori.

Înlocuirea aerului cu oxigen ar oferi avantajul unui utilaj mai redus, dar costul oxigenului împreună cu costul mai ridicat al răcirii la treapta de clorurare exotermă anihilează acest avantaj.

Din cauza temperaturii ridicate şi a utilizării acidului clorhidric în soluţie, se pun probleme serioase de coroziune. Aceasta se poate evita numai prin utilizarea cărămizilor antiacide şi a materialelor ceramice pentru căptuşirea vaselor.

Părţile din instalaţie unde acidul clorhidric este absent sînt construite din oţel, restul dintr-un aliaj nichel-molibden.

Temperatura optimă de lucru la clorurarea benzenului cu amestecul de acid clorhidric şi aer este de 220—270°C. Fiind puternic exotermă, reacţia este controlată strict şi automat. Vitezele de reacţie şi temperaturile de contact sînt astfel alese pentru a se obţine o conversie de 10—15%. În aceste condiţii produsul conţine circa 6% benzen policlorurat. Un timp de contact mai îndelungat tinde să mărească formarea subproduselor.

Consumul specific pentru o tonă de fenol este de 1 000 kg benzen, 305 kg acid clorhidric (17%) şi 218 kg aer. Avantajul acestui procedeu constă în faptul că consumă aproape numai benzen, deoarece acidul clorhidric se recuperează şi se foloseşte din nou.

Dezavantajele acestui procedeu constau în consumul mare de energie, precum şi o coroziune rapidă a instalaţiei, fenomen care se întîlneşte şi la procedeul sulfonării în fazele în care apare bioxidul de sulf umed. Materiile prime intervin cu o pondere de 52%, iar energia şi apa cu 1/5 din preţul final.

O situaţie mai amănunţită a preţului de cost este dată în tabela 1 după calcule germane (în dolari), întrucît acest procedeu este răspîndit mai ales în R. F. Germană.

Procedeul cumen

Prin acest procedeu petrochimic, cumenul (izopropilbenzen) obţinut din benzen şi propilenă este oxidat la hidroperoxid de cumen, după care urmează descompunerea acestuia din urmă în fenol şi acetonă.

Fazele procesului sînt următoarele:

1. Obţinerea cumenului din benzen şi propilenă:

$$a)\ \underset{\text{benzen}}{C_6H_6} + \underset{\text{propilenă}}{C_3H_6} \longrightarrow \underset{\text{cumen}}{C_6H_5CH(CH_3)_2}$$

2. Oxidarea cumenului cu aer la hidroperoxid de cumen, în prezenţa catalizatorului în emulsie alcalină sau direct:

$$b)\ C_6H_5CH(CH_3)_2 + O_2 \longrightarrow \underset{\text{hidroperoxid de cumen}}{C_6H_5C(CH_3)_2OOH}$$

3. Descompunerea acidă a hidroperoxidului de cumen, obţinîndu-se fenol şi acetonă, plus mici cantităţi de acetofenonă şi α-metilstiren:

$$c)\ C_6H_5C(CH_3)_2OOH \longrightarrow \underset{\text{fenol}}{C_6H_5-OH} + \underset{\text{acetonă}}{(CH_3)_2CO}$$

Randamentul final este de 85—90% atît faţă de cumen cît şi faţă de acetonă. Folosirea clorurii de aluminiu drept catalizator elimină tendinţele de formare a trimerului propilenei, care este greu de eliminat.

Prin dehidrogenarea izopropilbenzenului se obţine şi α-metilstiren, care se întrebuinţează şi la fabricarea cauciucului sintetic. Izopropilbenzenul se mai întrebuinţează şi la ridicarea cifrei octanice la benzina de aviaţie.

Un avantaj deosebit al acestui procedeu constă în faptul că concomitent cu fenolul rezultă şi un alt produs cu utilizări importante — acetona (aproximativ 600 kg la o tonă de fenol), care scade costul fenolului cu aproximativ 1/5.

Tot între avantajele acestui procedeu trebuie menţionate:

— benzenul şi propilena folosite ca materii prime nu trebuie să fie de puritate prea avansată;

— aparatura instalaţiei este relativ simplă.

Capacităţile mari ale instalaţiilor care funcţionează pe baza acestui procedeu micşorează sensibil costul final.

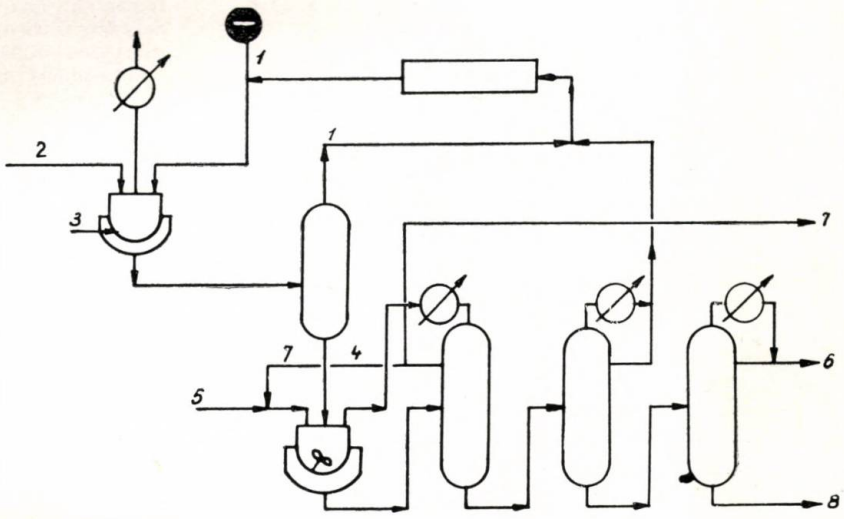


Fig. 4. Procedeul cumen:

1 — cumen; *2* — catalizator; *3* — aer; *4* — hidroperoxid de cumen; *5* — acid sulfuric; *6* — fenol; *7* — acetonă; *8* — acetofenonă.

Tabela 2

PREȚUL DE COST AL FENOLULUI PRIN PROCEDEUL CUMEN (r. f. g.)

Elemente	DM/t	%	%
Materii prime	1 520	130,0	81,0
Energie	90	81	5,0
Manoperă	20	20	1,0
Cheltuieli indirecte	180	16	9,5
Regie	70	60	3,5
Total	1 880	162	100,0
Valorificarea acetonei	— 720	— 62	38,0
Cost final	1 160	100	62,0

Calcul făcut după J. Prakt. Chem., **4**, nr. 10, 1960, p. 166.

Procedeul cumen a apărut în fază industrială în anul 1949 în U.R.S.S., și în anul 1953 în S.U.A.

În prezent, din capacitatea totală de fenol, procedeul cumen reprezintă aproximativ 2/3 în Europa și circa 1/3 în S.U.A., dar el este în continuă dezvoltare.

Calculele economiștilor sovietici au dus la concluzia că indicii tehnico-economici ai producției de fenol și acetonă prin procedeul cumen întrec indicii procedeelor separate de obținere a acestor produse. Astfel, dacă se ia prețul de cost al unei tone de fenol fabricat prin metoda sulfonării și a 0,64 t acetonă, rezultate din alcool izopropilic drept 100, atunci prețul de cost al acelorași cantități fabricate prin procedeul cumen se ridică la numai 50%.

Comparîndu-se două fabrici din U.R.S.S., care fabrică fenol prin procedeul cumen, s-a constatat că costul unei tone de fenol plus a 0,64 t acetonă costă 314 ruble la o fabrică care folosește fracțiunea propan-propilenă de la prelucrarea țițeiului și 340 ruble la o fabrică la care propilena este obținută prin piroliza lampantului.

Calculele germane arată că, pentru această țară, costul fenolului rezultat prin procedeul cumen reprezintă numai 2/3 din costul fenolului obținut din gudroanele de la distilarea cărbunilor.

Desfășurarea prețului de cost pentru R.F.G. pentru procedeul cumen este dată în tabela 2 și se menționează că cei 1 160 DM/t reprezintă 280 $/t, deci cu mult mai mult decît în celelalte țări.

În S.U.A., la prețul de 75 $/t benzen și 42 $/t propilenă, costul unei tone de fenol revine la 128 $ (fără beneficiu).

Pentru Marea Britanie costul fenolului este dat desfășurat pentru o instalație cu o capacitate de 20 000 t/an în tabela 3 și se subliniază că în el nu se cuprind beneficiul și impozitele.

Tabela 3

DESCOMPUNEREA PREȚULUI DE COST AL FENOLULUI OBȚINUT PRIN PROCEDEUL CUMEN
(în Anglia)

Elemente	$/t	%
Materii prime	98,0	77
Utilități, catalizator și chimicale auxiliare	32,7	26
Manoperă	20,2	16
Amortizări	26,7	21
Total	177,6	140
Valorificarea acetonei	— 50	— 40
Cost final	127,6	100

E. C. N., 22. XI., 1963, p. 30.

O condiție a unei bune rentabilizări a acestui procedeu este în primul rînd valorificarea acetonei, și apoi folosirea rațională a produselor secundare și reconversia lor în fenol și α-metilstiren sau cumen.

O problemă care nici pînă în prezent nu este lămurită definitiv este modul de repartizare a cheltuielilor între fenol și acetonă. În prezent, în țările capitaliste aproape toate uzinele de fenol prin procedeul cumen scad din costul fenolului prețul de vînzare al acetonei pe piață, ca și cînd aceasta ar rezulta din alcool izopropilic. Astfel, prețul de cost al fenolului apare micșorat în mod ireal, iar al acetonei majorat. S-a propus o altă metodă de repartizare. Costul benzenului să se refere numai la fenol, deoarece ciclul benzenic intră în compoziția acestuia, iar costul acetonei să se refere numai la propilenă, deoarece structura moleculei acesteia provine din structura moleculei de propilenă. Celelalte cheltuieli urmează să fie repartizate proporțional după ponderea produselor obținute. Totuși, și această metodă are un inconvenient. Folosind benzen ieftin, petrochimic, prețul fenolului poate să apară mai ieftin decît al acetonei. Problema repartizării cheltuielilor de fabricație pe cele două produse principale — fenol și acetonă — rămîne încă deschisă.

În prezent, în țările capitaliste se găsesc în stare de funcționare 17 instalații care folosesc procedeul cumen, dintre care șapte în S.U.A., patru în Japonia, două în Franța și cîte una în Anglia, R.F.G., Canada și Italia.

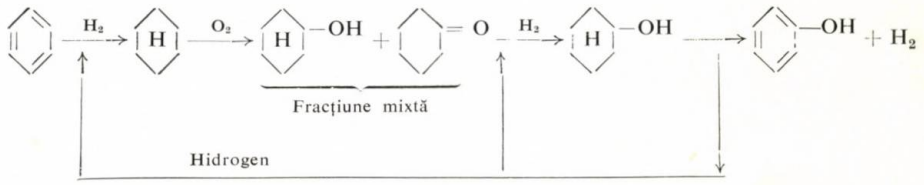
Procedee prin oxidarea benzenului

În afară de procedeele de sulfonare, clorurare, hidroclorurare și cumen, în atenția cercetătorilor sînt și procedee de oxidare pe bază de benzen.

Folosirea benzenului a dus la două variante, una prin faza intermediară de ciclohexan, care se obține în treapta întîi prin hidrogenarea benzenului, alta de oxidare directă a benzenului la fenol. De asemenea, în locul benzenului se mai poate pleca de la ciclohexan, cînd acesta este disponibil din surse petrochimice.

Varianta I

Reacția de oxidare are loc numai de la ciclohexanul obținut prin hidrogenarea benzenului — la ciclohexanol și ciclohexanonă — așa cum se vede schematizat în următoarea reacție:



Faza de hidrogenare a benzenului la ciclohexan nu prezintă dificultăți. Oxidarea ciclohexanului, însă, nu duce numai la ciclohexanol, așa cum ar fi de dorit, ci la o fracțiune mixtă de ciclohexanol și ciclohexanonă, astfel încît aceasta din urmă trebuie din nou hidrogenată pentru a fi reconvertită la ciclohexanol. (Remarcăm că este tocmai faza inversă de la fabricarea caprolactamei, cînd însă în amestecul de ciclohexanol și ciclohexanonă este necesar să se oxideze ciclohexanolul la ciclohexanonă.) Dehidrogenarea ciclohexanolului la fenol se face catalitic și fără dificultăți.

Este de remarcat că hidrogenul rezultat la dehidrogenarea ciclohexanolului la fenol nu este suficient să acopere cele două faze de hidrogenare (a benzenului la ciclohexan și a ciclohexanonei — din fracțiunea mixtă — la ciclohexanol).

Varianta a II-a

În cazul cînd este disponibil ciclohexan ieftin, acesta se poate folosi ca materie primă, după schema arătată; dar, prin faptul că dispare faza de hidrogenare a benzenului la ciclohexan rămîne un plus de hidrogen care se poate folosi în alte scopuri. Hidrogenul rezultat reprezintă aproximativ 5,5% din greutatea materiei prime folosite.

Prin realizarea unui amestec de materii prime — benzen și ciclohexan — se poate regla reacția în așa fel încît să se folosească exclusiv și total hidrogenul rezultat la dehidrogenare pentru cele două faze de hidrogenări. Pentru aceasta este nevoie de un amestec de 60—70% benzen și 30—40% ciclohexan.

Costul obținerii unei tone de fenol prin aceste două variante este dat în tabela 4.

Tabela 4

Elemente	Varianta I (benzen şi ciclohexan)		Varianta II (ciclohexan)	
	$/t	%	$/t	%
Materii prime				
Benzen	52	28,0	—	—
Ciclohexan	42	22,5	115	70,0
Celelalte costuri				
Conversia la fracţiunea mixtă	70	37,5	70	43,5
Conversia la fenol	22	12,0	22	13,5
Total	186	100,0	207	127,0
Valorificarea hidrogenului	—	—	— 45	— 27,0
Cost final	186	100,0	162	100,0

E.C.N. 2, nr. 27, 20 iul. 1962, p. 24.

Este de remarcat costul ridicat al fazei de conversie a ciclohexanului la fracţiunea mixtă. De aceea, numai îmbunătăţirea substanţială a acestei faze şi valorificarea hidrogenului rezultat pot duce la pătrunderea acestui procedeu în faza industrială.

Varianta a III-a — procedeul oxidării directe a benzenului

Se bazează pe o reacţie aparent foarte simplă, dar extrem de greu de realizat:

$$C_6H_6 + 1/2\ O_2 \longrightarrow C_6H_5-OH$$

Reacţia are loc la temperatura de 450—500°C.

O încercare mai veche de oxidare a benzenului la fenol printr-un procedeu necatalitic în fază de vapori a fost abandonată din cauza conversiei prea ridicate în difenil şi smoală, randamentul în fenol ajungînd abia la 50%.

Oxidarea benzenului în fază lichidă cu oxigen sub presiune, folosind acid fluorhidric drept solvent, dă un procent ridicat de fenol, dar utilizarea acidului fluorhidric scumpeşte prea mult costul fenolului.

Oxidarea directă a benzenului la fenol într-o singură fază preocupă îndeaproape pe cercetătorii din diferite ţări şi în prezent cinci brevete au fost înregistrate (dintre care unul pe baza descărcărilor electrice), dar nici unul nu a fost încă aplicat în industrie, din cauză că indicii tehnico-economici realizaţi nu pot suporta concurenţa celorlalte procedee menţionate.

Chimiştii sovietici s-au ocupat în mod special de acest procedeu şi au ajuns la rezultate foarte interesante şi promiţătoare supunînd la radiaţii un amestec de benzen şi apă în raportul de 1: 1.

Rezultă un amestec de fenol (55%) şi difenil şi în plus cantităţi mai mici de pirocatechină, hidrochinonă şi acid hidroxibenzoic şi acid maleic. O dificultate constă în faptul că apar şi răşini fenolice. Calculele efectuate arată un preţ de cost al fenolului de 180 $/t, iar împreună cu cheltuielile de amortizare şi beneficiu aproximativ 220 $/t.

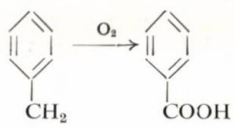
Oxidarea benzenului cu radiaţii γ se pare că a făcut progrese şi în Japonia.

Tot un procedeu de oxidare directă a benzenului la fenol a fost realizat de Scientific Design, care a şi început construirea unei instalaţii industriale în Australia.

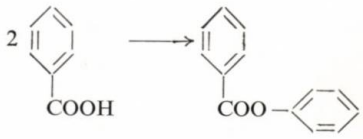
Procedeul prin oxidarea toluenului

În toate procedeele enumerate se foloseşte ca materie primă benzenul. Prin dezvoltarea petrochimiei au devenit disponibile şi mari cantităţi de toluen, care este mai ieftin decît benzenul în aproape toate ţările. Concernul Dow Chemical a realizat o instalaţie industrială pe baza unui procedeu nou care are la bază următoarele reacţii:

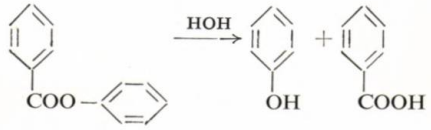
a) Oxidarea toluenului la acid benzoic în prezenţa unui catalizator pe bază de săruri de cobalt (naftenat de cobalt):



b) Legarea a două molecule de acid benzoic şi formarea benzoatului de fenil în prezenţa unui catalizator pe bază de cupru sau săruri de magneziu:



c) Hidroliza benzoatului de fenil la fenol şi acid benzoic:



Deci, în final, rezultă fenol cu un randament de 80—83% şi acid benzoic, după cum în procedeul cumen se obţin fenol şi acetonă. Acidul benzoic rezultat se poate folosi din nou în faza a II-a a reacţiei *b* sau în diferite alte reacţii de sinteză.

În acest procedeu nu rezultă produse secundare, şi proporţia de reziduuri este mică. Se afirmă că şi cheltuielile de investiţie sînt reduse, dar ele nu sînt menţionate. Prezenţa acidului benzoic ca subprodus este considerată binevenită, întrucît permite extinderea acestor instalaţii spre fabricarea unor medicamente.

Pe baza acestui procedeu, în anul 1962 s-a construit prima instalaţie industrială cu o capacitate de 16 300 t/an, în oraşul Kalama (S.U.A.); de curînd s-a construit a doua instalaţie la Staatsmijnem, în Olanda, şi o a treia este în construcţie la Tiburg, în Islanda.

Procedeul de oxidare a ciclohexilbenzenului

În cazul cînd este disponibilă această materie primă, procedeul pare deosebit de interesant, în special prin produsele care rezultă.

Reacţia schematizată este:

$$\underset{\text{ciclohexilbenzen}}{C_6H_{11}-C_6H_5} \xrightarrow{O_2} \underset{\text{hidroperoxid}}{C_6H_5-C_6H_{10}-OOH} \rightarrow \underset{\text{fenol}}{C_6H_5OH} + \underset{\text{ciclohexanonă}}{C_6H_{10}O}$$

Hidroperoxidul se descompune sub acţiunea unui amestec de acid fosforic şi sulfuric în fenol şi ciclohexanonă.

Prin produsele rezultate reacţia este asemănătoare cu cea de la procedeul cumen, deoarece, pe lîngă fenol, rezultă şi ciclohexanonă, care se poate folosi în continuare la fabricarea caprolactamei sau a acidului adipic. Randamentele obţinute sînt de 79% pentru fenol şi 75% pentru ciclohexanonă. Costul fenolului depinde de preţul hidrocarburii folosite.

Tabela 5

CONSUMUL DE MATERII PRIME PENTRU O TONĂ FENOL

Materii prime	U/M	Sulfonarea	Clorurarea	Procedee: Raschig	Procedee: cumen	Procedee: oxidare	Toluen
Benzen	kg	900	950	1 000	950	1 600	—
Acid sulfuric	kg	1 600	—	—	—	—	—
Sodă caustică	kg	1 550	1 250	—	—	—	—
Clor	kg	—	850	—	—	—	—
Acid clorhidric	kg	—	—	170*	—	—	—
Propilenă	kg	—	—	—	500	—	—
Toluen	kg	—	—	—	—	—	1 350
Total		4 050	3 050	1 770	1 450	1 600	1 350
Randament total	%	85—92	80—90	75—85	80—90	30—60	83

* Numai acidul clorhidric care nu se recuperează.

Chem. Ztg., nr. 8, 1962, p. 248.

Ekonomika Chemickeho prumyslu, 2, 1963, p. 126.

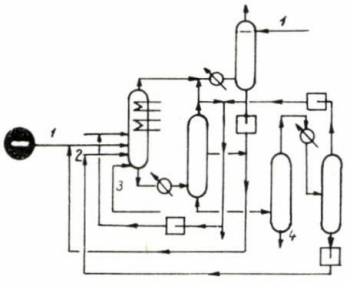


Fig. 5. Procedeul pentru obținerea fenolului prin oxidarea benzenului în fază lichidă:
1 — hidrocarbură; *2* — acid fluorhidric; *3* — gaze de oxidare; *4* — produse de oxidare.

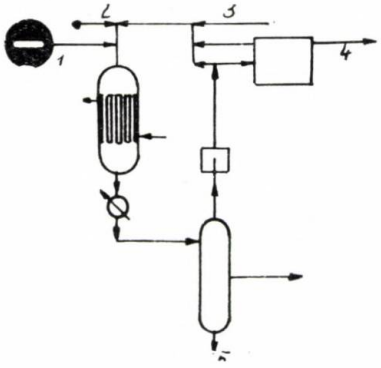


Fig. 6. Benzenul poate fi oxidat direct la fenol folosindu-se oxigen și SO_2:
1 — benzen; *2* — aer; *3* — bioxid de sulf; *4* — gaze eliminate; *5* — faza apoasă.

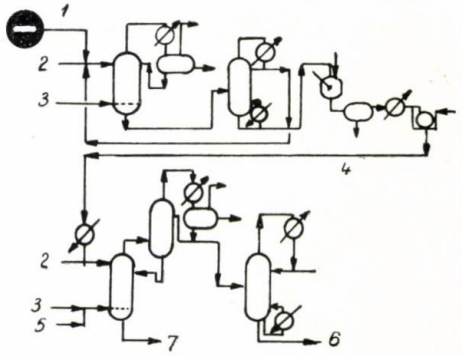


Fig. 7. Fenol din toluen prin intermediul acidului benzoic:
1 — toluen; *2* — catalizator; *3* — aer; *4* — acizi benzoici; *5* — abur; *6* — fenol; *7* — fracțiuni grele spre extracție.

Procedeul din lignină

Un brevet japonez (Crown Zellerbach) arată posibilitatea fabricării industriale a fenolului din lignina care rămîne la fabricarea celulozei, în proporție de o parte lignină la cinci părți celuloză sulfat. Ligninosulfatul se purifică, și apoi se hidrocrachează. Din puținele date publicate reiese că o dată cu fenolul rezultă și paracrezol (25%), alcooli alifatici și cetone (11%), 4-etilfenol și 4-propilfenol. Se afirmă că costul fenolului rezultat prin acest procedeu este în prezent — în Japonia — de 278 $/t.

Comparația procedeelor

O comparație a procedeelor prezentate este necesară, deși nu este ușor de făcut. Consumurile specifice de materii prime pentru primele șase procedee sînt date în tabela 5, cu mențiunea că unele cifre diferă uneori în sursele consultate.

Este de remarcat faptul că la primele două procedee (sulfonare și clorurare) consumul de materii prime — pentru 1 t fenol — este mare, însumînd 4 050 kg, respectiv 3 050 kg, fapt care se reflectă și în costul final al fenolului rezultat din aceste procedee.

În tabela 6 este dată o desfășurare a prețului de cost al fenolului rezultat prin primele cinci procedee. Ponderea valorică a materiilor prime la procedeele de sulfonare și clorurare reprezintă — după prețurile din Europa de vest — 78, respectiv 85%, deci foarte mult față de celelalte trei procedee. Dacă se adaugă faptul că prețul fenolului a scăzut mult în ultimii ani și a ajuns, la începutul anului 1965, la aproximativ 250 $/t se poate observa că fenolul rezultat prin procedeul sulfonării nu mai poate rezista concurenței celorlalte procedee și de aceea instalații pe baza acestui procedeu nici nu se mai construiesc în ultimii ani. Instalațiile vechi pot vinde încă fenolul la acest preț pentru că sînt amortizate și prin faptul că valorifică și subprodusul care rezultă prin acest procedeu — sulfitul de sodiu.

Situația procedeului de clorurare este aproape asemănătoare cu a procedeului de sulfonare; costul ridicat al materiilor prime (benzen, clor și sodă caustică) este o frînă în dezvoltarea acestei metode.

Dintre procedeele vechi, procedeul Raschig este singurul care se mai extinde, nu însă în ritmul viu al procedeului cumen care prezintă indici tehnico-economici și mai favorabili.

Procedeul de oxidare a benzenului, așa cum s-a arătat, mai are nevoie de unele puneri la punct sau de o distanțare a uneia dintre variante de celelalte, prin îmbunătățiri care s-ar mai putea aduce.

Procedeul de oxidare a toluenului are de asemenea indici favorabili, dar sînt numai două instalații industriale în producție și este încă prematur să se poată trage concluzii definitive asupra extinderii acestui procedeu. Aici trebuie arătat că prețul toluenului este într-adevăr mai ieftin decît al benzenului în multe țări (S.U.A., Anglia, Italia), dar el este la preț egal în altele (R. F. Germană). Prețul benzenului variază între 75 $/t în S.U.A. și 99 $/t în R.F. Germană, iar al toluenului între 63 $/t în S.U.A. și 99 $/t în R.F.G. Astfel, prețul toluenului în R.F.G. este cu 24% mai scump decît al benzenului din S.U.A.

Descompunerea prețului de cost al fenolului pentru S.U.A. este dată pentru principalele procedee în tabela 7, după condițiile specifice din această țară și se constată că ponderea materiilor prime este mai mică la procedeul sulfonării decît la procedeul cumen.

Un rol important în prețul de cost al fenolului obținut prin diferite procedee îl are valorificarea subproduselor. Situația subproduselor este dată în tabela 8. Este de subliniat că la procedeul cumen, de exemplu, valorificarea acetonei scade prețul fenolului cu 16% în Anglia și cu 23% în S.U.A. Valorificarea sulfitului de sodiu și a bioxidului de sulf de la procedeul sulfonării duce la o scădere a costului fenolului — în funcție de prețurile din fiecare țară — pînă la 20%.

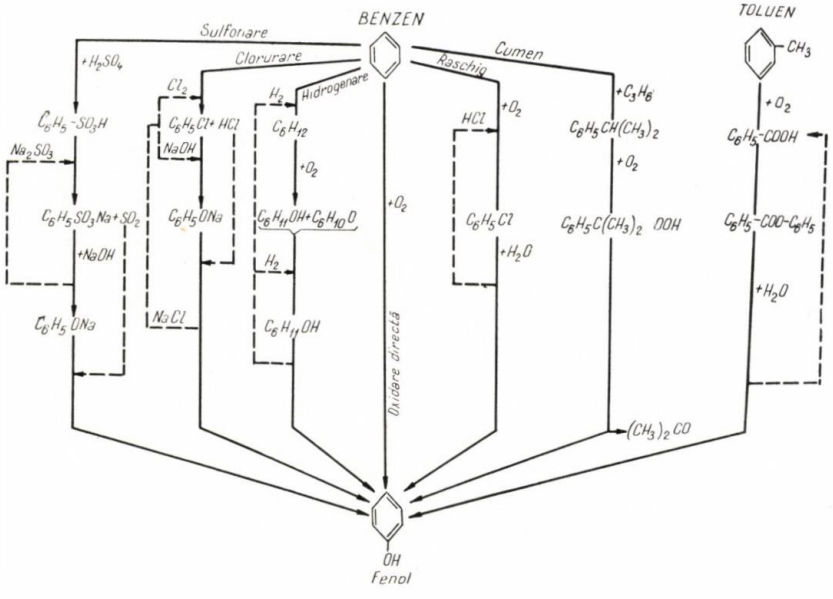


Fig. 8. Procedeele industriale pentru fabricarea fenolului sintetic.

Tabela 6

COSTUL FENOLULUI PRIN DIFERITE PROCEDEE
($/t)

Elemente	Sulfonare	Clorurare	Raschig	Oxidare	Cumen
Materii prime	203,0	206,0	95,0	120,0	100,0
Utilităţi	8,8	6,6	19,8	4,4	4,4
Manoperă	20,0	8,8	11,0	6,6	6,6
Întreţinere	15,4	11,0	11,0	6,6	6,6
Amortizare şi taxe	13,2	11.0	11,0	8,8	6,6
	260,0	243,4	147,8	146,4	124,2

Tabela 7

DESCOMPUNEREA PREŢULUI DE COST AL DIFERITELOR PROCEDEE DE FABRICAT FENOL
(în %, după situaţia din S.U.A.) *

	Procedee			
	sulfonare	clorurare	Raschig	cumen
Materii prime şi auxiliare	39	42	37	57
Utilităţi	15	21	17	11
Manoperă şi întreţinere	21	14	18	12
Taxe, sarcini, asigurări	25	23	28	20

* *Notă.* După valorificarea subproduselor.
Petroleum Refiner, iun. 1961, p. 193.

Tabela 8

SUBPRODUSE ŞI INTERMEDIARI CE REZULTĂ ÎN DIFERITE PROCEDEE

Procedeul	Subproduse şi intermediari valorificaţi
Sulfonare	sulfit de sodiu, bioxid de sulf, fenilfenoli
Clorurare	diclorbenzen, difenil, difeniloxid
Raschig	diclorbenzen, difenil
Cumen	acetonă, acetofenonă, metilstiren
Toluen	acid benzoic

Petroleum Refiner, nr. 8, aug. 1962, p. 129—134.

Concluzii

Eficienţa diferitelor procedee se reflectă cu suficientă precizie şi în tendinţele de dezvoltare a acestora în diferite ţări, iar extinderea utilizărilor fenolului şi a subproduselor influenţează şi ea dezvoltarea diferitelor procedee.

Un prim fapt în domeniul producţiei de fenol este excluderea aproape totală a procedeului de fabricare a fenolului prin prelucrarea cărbunilor în cocserii, care nu mai reprezintă decît 10—15% pe plan mondial, sau pe ţări, 17% în R.F.G., 12% în U.R.S.S., 6% în S.U.A. etc.

Pentru procedeele sintetice de fabricat fenol se pot trage următoarele concluzii:

— procedeele de sulfonare şi clorurare nu se mai extind prin construirea de instalaţii noi, iar în prezent reprezintă — împreună — numai 22% din capacitatea mondială;

— procedeul Raschig se mai dezvoltă, însă, extrem de încet, în timp ce procedeul cumen urmează un ritm rapid de dezvoltare stimulat şi de faptul că societăţile petroliere pun la dispoziţie cantităţi mari de cumen, la preţ scăzut, şi valorificarea acestuia la fenol şi acetonă este cea mai bună cale;

— procedeul de oxidare directă a benzenului la fenol, insuficient pus la punct pentru faza industrială, poate să apară într-un viitor apropiat ca foarte important;

— apariţia procedeului de fabricare a fenolului prin oxidarea toluenului a însemnat şi o extindere a bazei de materii prime, extindere care pare să se continue şi cu utilizarea ca materie primă a ciclohexilbenzenului şi ligninei, deci benzenul nu mai este singura materie primă pentru fabricarea fenolului sintetic;

— pentru toate procedeele se remarcă tendinţa spre construirea de capacităţi mari de producţie.

În tabela 9 se arată — după calcule efectuate de specialişti sovietici — că investiţia specifică pentru o instalaţie pe baza procedeului cumen de 60 000 t/an reprezintă numai 2/3 din cea a unei instalaţii cu capacitatea de 30 000 t/an.

Analizîndu-se diferitele procedee după situaţia din cîteva ţări se constată modificări importante în ponderea acestora. Astfel, în U.R.S.S. procedeul cumen, care reprezenta sub 43% din capacitatea totală a anului 1959, va ajunge — aşa cum se vede în tabela 10 — la peste 75% în anul 1965. Pe plan mondial procedeul cumen reprezintă aproape jumătate (48,5%) din totalul capacităţilor de fenol.

Tabela 9

INDICII TEHNICO-ECONOMICI AI DIFERITELOR PROCEDEE PENTRU FABRICAT FENOL (în U.R.S.S.)

	Procedee			
	cumen		sulfonare	Raschig
	capacitatea		capacitatea	capacitatea
	30 000	60 000	30 000	30 000
Indici				
Investiţie specif. (lt)	100*	64,5	105	195
Preţ de cost al secţiei fenol	100	82,4	107	130
acetonă	100	79,0	—	—

* Pentru 1 t fenol şi 0,6 t acetonă.
Vestnik tehniceskoi i econ. inf. 4, nr. 8, 1962.

Tabela 10

PARTICIPAREA DIFERITELOR PROCEDEE ÎN FABRICAREA FENOLULUI ÎN U.R.S.S., %

Procedee	1959	1965
Din cărbuni	25,2	11,0
Sintetice	74,8	88,0
din care:		
cumen	42,7	76,6
sulfonare	29,0	10,6
clorurare	3,1	0,5

Fedorenko, N. P. Ekonomicko promîşlennovski sinteticeskih materialov, p. 206.

În S.U.A., în prezent sînt în funcţiune 16 instalaţii de fabricat fenol sintetic, cu o capacitate totală de 550 000 t, dintre care şapte instalaţii funcţionează pe procedeul cumen (37% din capacitatea totală), cîte trei pe procedeul sulfonării şi Raschig şi cîte o instalaţie pe baza procedeelor de clorurare, oxidare şi toluen.

Ponderea diferitelor procedee în S.U.A. este dată în tabela 11.

Tabela 11

PONDEREA DIFERITELOR PROCEDEE DE FABRICAT FENOL ÎN S.U.A. (% DIN CAPACITATE)

Procedee	1959	1965
Clorurare	30	22
Sulfonare	27	23
Hidroclorurare (Raschig)	20	21
Cumen	23	29
Toluen (şi altele)	—	5

Brennstoff Chem., nr. 5, 1962, p. 134—138.

Tabela 12

AVANTAJELE ŞI DEZAVANTAJELE DIFERITELOR PROCEDEE

Procedee	Avantaje	Dezavantaje	Observaţii
Sulfonarea benzenului	Procedeu vechi şi verificat Cea mai mică investiţie specifică S-a trecut de la procedeul discontinuu la semicontinuu Rezultă ca subprodus valorificabil şi sulfit sau sulfat de sodiu	Foloseşte cantităţi mari de chimicale Necesită consum mare de calorii pentru concentrări de soluţii	Se aplică eficient unde se găseşte în aceeaşi instalaţie şi acid sulfuric şi sodă caustică, pentru a se economisi transporturile Este recomandabil ca instalaţia să fie în apropierea unei fabrici de celuloză, pentru plasarea sulfitului de sodiu
Clorurarea benzenului	Se valorifică unele subproduse care ieftinesc costul fenolului Produsele secundare avînd punct de fierbere diferit de al fenolului se separă uşor	Necesită clor scump	Se aplică avantajos la fabricile de clorosodice unde clorura de sodiu rezultată se introduce în celulele de electroliză pentru a se regenera din nou clorul şi soda caustică necesare în proces
Raschig	Necesită ca materii prime numai benzen şi acid clorhidric; acesta din urmă se regenerează şi se foloseşte din nou în proces	Investiţii costisitoare Consum mare de energie Coroziunea puternică a aparaturii din cauza acidului clorhidric	Devine rentabil numai la întreprinderi cu capacităţi mari de producţie
Cumen	Foloseşte materii prime ieftine Aparatură relativ simplă La fiecare tonă fenol rezultă şi 640 kg acetonă Rezultă şi alte produse cu utilizări importante (α-metilstiren)	Este necesară şi o instalaţie pentru alchilarea benzenului cu propilenă	Costul fenolului depinde de preţul la care se valorifică acetona
Oxidarea benzenului	Necesită ca materie primă numai benzen şi aer	Randament scăzut Necesită temperaturi destul de ridicate Procedeu încă costisitor	Ar deveni rentabil dacă s-ar putea mări randamentul către 90%, ceea ce se speră prin folosirea radiaţiilor gama
Oxidarea toluenului	Nu prezintă probleme de coroziune Materia primă (toluenul) este mai ieftină decît benzenul Acidul benzoic rezultat o dată cu fenolul se foloseşte din nou la fabricarea altor cantităţi de fenol sau în diverse alte scopuri Proporţie mică de reziduuri		Procedeu rentabil numai în ţările în care toluenul este mai ieftin decît benzenul
Oxidarea ciclohexilbenzenului	Foloseşte ca materie primă o fracţiune ce rezultă din produsele petroliere Concomitent cu fenolul se obţine şi ciclohexanonă care se foloseşte la fabricarea caprolactamei sau a acidului adipic	Procedeul nu este realizat industrial	Rentabilitatea procedeului depinde de preţul materiei prime şi de valorificarea ciclohexanonei
Din lignină	Materie primă ieftină (deşeu de la fabricile de celuloză) Rezultă şi 25% paracrezol	Procedeul nu este încă aplicat în instalaţiile industriale	Cheia rentabilităţii acestui procedeu este catalizatorul

În Japonia, din 13 instalaţii de fenol cinci funcţionează pe procedeul sulfonării, patru pe procedeul cumen, cîte una pe procedeele clorurare şi Raschig şi două (în construcţie) pe procedeul de oxidare (Scientific Design).

Investiţia specifică pentru diferitele procedee este — după calcule sovietice — luîndu-se ca bază procedeul sulfonare egală cu 100, procedeul clorurare revine la indicele 178, iar procedeul cumen la numai 74.

În S.U.A., investiţia specifică pentru o instalaţie de fenol cu o capacitate de 20 000 t/an, care funcţionează pe procedeul cumen, este de 235 $/t, în timp ce pentru aceeaşi instalaţie în Anglia investiţia specifică este de numai 175 $/t.

O situaţie centralizată a avantajelor şi dezavantajelor diferitelor procedee de fabricat fenol este dată în tabela 12.

Bibliografie

1. Fedorenko, N. P., Şumskaia, N. N. şi Sciukin, E. P. În: Vestn. Tehn. i Ekon. Inform., nr. 2, 1963, p. 16—18.
2. Fedorenko, N. P. Ekonomika promîşlenoovski sinteticeskih materialov, Moscova, 1962, p. 206—220.
3. Fedorenko, N. P., Sciukin, E. P. şi Fridman, L. A. În: Him. prom., nr. 3, 1960, p. 26—28.
4. Sherwood, P. W. În: Brennstoff-Chem., nr. 5, 1962, p. 134—138.
5. Sherwood, P. W. În: Chim. Ind., **90**, nr. 6, dec. 1963, p. 629—635.
6. Nocearov, I. N. În: J. vses. him. obscestva im. D. I. Mendeleeva, nr. 1, 1961, p. 74—80.
7. Richter, E. În: Chem. Tech., nr. 8, 1959.
8. Sittig, M. În: Hydrocarbon Process. Petrol. Refiner, nr. 8, aug. 1962, p. 129—134.
9. *** În: Hydrocarbon Process. Petrol. Refiner iun. 1961, p. 193—206.
10. *** În: European Chem. News, **2**, nr. 27, 20 iul. 1962, p. 24; 26 oct. 1962, p. 25—26; 1 noiemb. 1963, p. 26; 22 noiemb. 1963, p. 30; 11 dec. 1964.
11. *** În: Oil Paint and Drug Reporter (O.P.D.R.), 26 iul. 1961; 30 oct. 1961; 8 ian. 1962; 26 febr. 1962.
12. *** În: Him. i Tehnol. Topliv i Masel, nr. 1, 1959, p. 43—49.
13. *** În: Vestn. Tehn. i Ekon. Inform., nr. 6, 1959, p. 24—25 şi nr. 4, 1962, p. 7—10.
14. *** În: Chem. Age, 18 aug. 1962, p. 233 şi 9 febr. 1963, p. 222.
15. *** În: Chem. Ind., nr. 3, 1962, p. 95; nr. 5, 1963, p. 242—243; nr. 9, 1963, p. 536.
16. *** În: Chem. Eng., 17 apr. 1961, p. 171.
17. *** În: Chemiker Zt., nr. 8, 20 apr. 1962, p. 253.
18. *** În: I.E.C., nr. 11, 1960, p. 814.
19. *** În: Angew Chem., nr. 10, mai 1957, p. 313—321.
20. *** În: Chem. Eng. News, 14 mart. 1960, 27 mart. 1961 şi 13 mai 1961
21. *** În: Chemik, **17**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 432.

Gabriela Balif şi Elvira Grou

ANALIZA CANTITĂŢILOR MICI DE ALDRIN PRIN CROMATOGRAFIE PE HÎRTIE

Pentru analiza reziduurilor de aldrin şi alte insecticide dienice, în literatura de specialitate sînt recomandate metode bazate pe determinarea clorului total [12], metode colorimetrice [2, 12], iar în ultimii ani se aplică din ce în ce mai mult cromatografia pe hîrtie.

Într-o lucrare precedentă, autorii s-au ocupat de analiza reziduurilor de aldrin şi dieldrin în materiale vegetale cu ajutorul unei metode de determinare a clorului total prin reducere cu amidură de sodiu şi titrare cu azotat mercuric [3]. S-a stabilit că această metodă este suficient de sensibilă şi satisfăcătoare în ceea ce priveşte precizia, eroarea fiind de acelaşi ordin cu a metodelor curente de analiză de reziduuri. Dezavantajul principal al acestei metode îl constituie faptul că ea nu este specifică, fiind comună tuturor insecticidelor clorurate, deci nu poate fi aplicată decît dacă se ştie cu ce insecticide s-a făcut tratamentul, sau dacă se poate face în prealabil o identificare cît mai precisă.

Pentru a rezolva această dificultate, s-a folosit ca metodă de identificare şi determinare semicantitativă cromatografia pe hîrtie.

Primele încercări de determinare a insecticidelor dienice prin cromatografia pe hîrtie au fost făcute de Mitchell [8]. El recomandă pentru developare stropirea hîrtiei, după eluţie cu azotat de argint şi cu formaldehidă; ca agent de reducere se întrebuinţează o soluţie metanolică şi hidroxid de potasiu şi în final o soluţie de acid azotic şi apă oxigenată, după care prin expunere la lumină solară apar pete de argint redus.

După literatura de specialitate recentă procedeul este descris într-o formă mult simplificată. Mitchell [9, 10], Kinley şi Mahon [6], San Antonio [11], Mills [7], Evans [1] indică în lucrări referitoare la cromatografia pe hîrtie a insecticidelor clorurate iradierea în lumină ultravioletă, atît pentru ionizarea clorului legat organic cît şi pentru reducerea argintului. Toţi autorii menţionaţi recomandă diferite perechi de solvenţi cu fază imobilă apoasă şi solvent mobil neapos şi invers, valorile R_f depinzînd de sistemul de solvenţi şi de condiţiile de lucru.

Prin alegerea unui sistem de solvenţi adecvat, se obţine separarea precisă a insecticidelor dienice, atît din amestecul cu alte insecticide clorurate cît şi între ele. Developarea cromatogramelor se bazează pe reacţia cu azotatul de argint a clorului scindat din molecula organică şi reducerea clorurii de argint formate sub acţiunea luminii ultraviolete.

Încercînd comparativ diferitele sisteme recomandate, s-a ajuns la concluzia că o separare bună a aldrinului atît de dieldrin cît şi de DDT se obţine prin impregnarea hîrtiei cu ulei de parafină în eter etilic şi eluţie ascendentă cu amestec de acetonă-apă.

Variind conţinutul de parafină al solventului imobil între 1 şi 10% şi conţinutul în apă al solventului mobil între 10 şi 30%, s-au determinat valori R_f pentru aldrin între 0,07 şi 0,35.

Atît din punctul de vedere al valorii R_f cît şi al obţinerii unor pete net conturate, cele mai bune rezultate s-au obţinut folosind la impregnare soluţie de parafină 4% în eter etilic şi la eluţie amestec de acetonă-apă în proporţie de 8: 2 în volum. Valorile R_f determinate sînt: aldrin 0,23—0,26; dieldrin 0,53—0,56, DDT 0,4—0,45.

Paralel, s-au efectuat încercări şi cu sisteme de solvenţi în care faza imobilă este dimetilformamida 40% în eter etilic, iar faza mobilă *n*-hexanul sau *i*-octanul. Valoarea R_f obţinută în acest sistem pentru aldrin este 0,97—0,98, uneori chiar confundîndu-se cu linia de front.

De asemenea, separarea de dieldrin şi DDT nu este satisfăcătoare, deoarece pentru aceste două insecticide s-au determinat valori R_f cuprinse între 0,93 şi 0,94 pentru dieldrin şi 0,90 şi 0,93 pentru DDT, ambele foarte apropiate de 0,97—0,98.

Din aceste motive, autorii au preferat sistemul cu acetonă-apă, ulei de parafină, în care diferenţele dintre valorile R_f determinate sînt nete, şi poziţia petelor permite o apreciere semicantitativă mai bună.

Pentru developarea cromatogramelor obţinute s-a încercat aplicarea metodelor de punere în evidenţă a clorurii de argint formate prin iradiere în lumină ultravioletă, fără tratament prealabil cu un agent reducător. Lucrînd cu o lampă Höpfel-Solimed nu s-au obţinut rezultate satisfăcătoare: petele apar foarte greu, după un timp de iradiere foarte îndelungat, de ordinul orelor, iar cantităţile mai mici de 50 μg nu sînt puse în evidenţă. Lucrînd comparativ cu clorură de sodiu s-a constatat că se pot detecta cantităţi de clor sub 1 μg. Acest fapt a dus la concluzia că simpla iradiere nu este satisfăcătoare pentru a produce scindarea clorului din molecula organică. Este cunoscut faptul că atomii de clor din molecula insecticidelor dienice nu se eliberează decît sub acţiunea unui agent reducător destul de puternic. În consecinţă, autorii s-au preocupat de stabilirea unui sistem de developare care să asigure scindarea clorului, prin introducerea unui agent reducător.

Procedeul recomandat de Mitchell [8] dă rezultate bune, dar este complicat, necesitînd stropiri succesive cu diverşi reactivi şi un timp de lucru îndelungat. În literatura de specialitate consultată nu s-au găsit indicaţii asupra folosirii altor agenţi reducători.

Comparativ cu formaldehida, autorii au încercat hidroxilamina, hidratul de hidrazină şi sulfatul de hidrazină. Prin utilizarea sulfatului de hidrazină s-au obţinut pete bine conturate pe un fond de culoare deschisă, după un timp de iradiere de 30 min. Procedeul permite detectarea unor cantităţi de ordinul a 5 μ g aldrin în prezenţa unor cantităţi de 10 ori mai mari de alte insecticide clorurate.

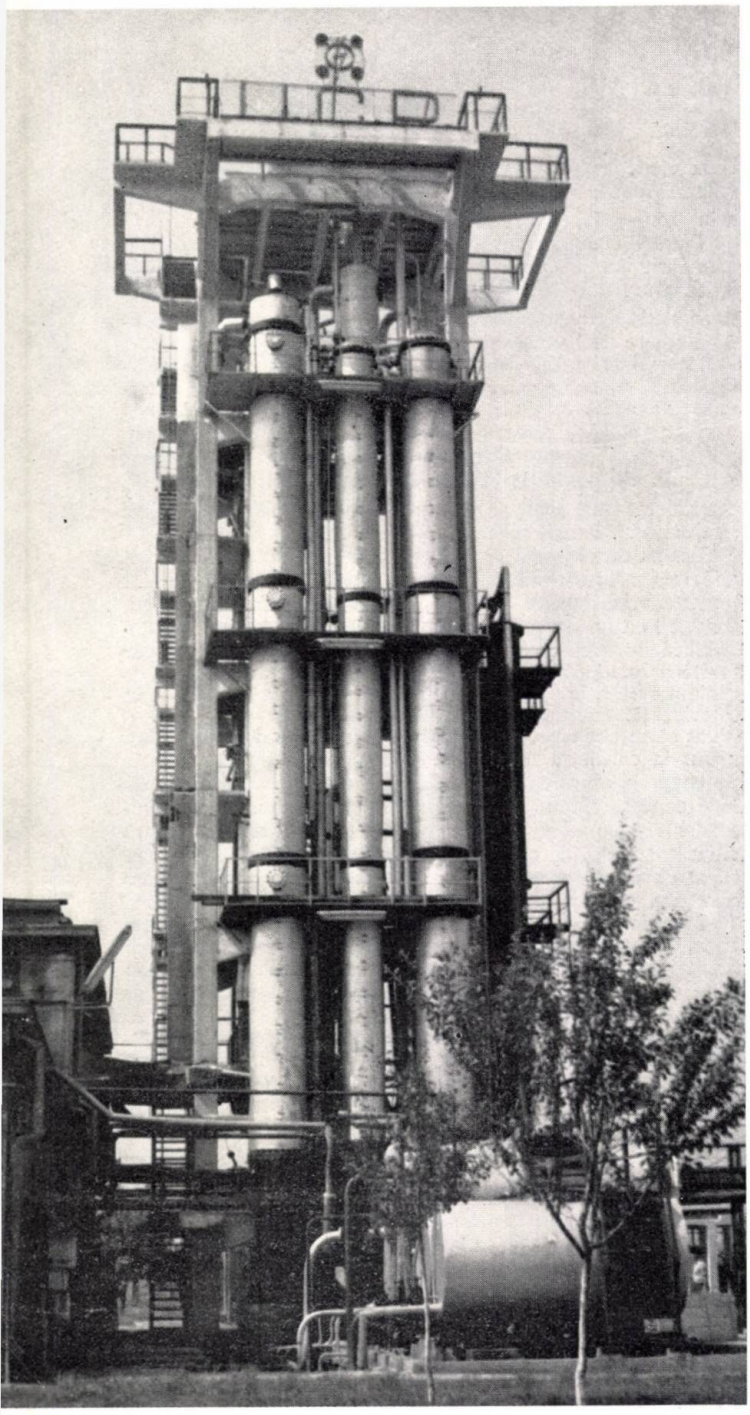
Pe baza acestor încercări a fost stabilit următorul procedeu:

Pregătirea hîrtiei cromatografice. Hîrtia Merck 2043 b (Whatman nr. 1) se taie în benzi de 30/25 cm. La unul dintre capete se fixează cu cleme o fişie de hîrtie, cu o lăţime de 7—8 cm, îndoită pentru a forma o buclă, prin care se trece o baghetă de sticlă. Se înmoaie în soluţie apoasă de azotat de argint de 0,5%, se ţine un minut sub curent de apă, apoi se înmoaie în soluţie de amoniac 10% şi se spală cu apă distilată. Se lasă să se usuce în stare suspendată într-o atmosferă cît mai curată.

Impregnarea în faza mobilă. Se impregnează hîrtia cu 50 ml ulei de parafină 4% în eter etilic şi se ţine apoi suspendată pînă la evaporarea eterului.

Pregătirea probelor pentru analiză. Din materialul vegetal se cîntăresc probe de aproximativ 1 kg, care se extrag cu eter de petrol prin agitare manuală sau mecanică. Pentru îndepărtarea substanţelor colorate, grase şi ceroase, extractul se purifică cu amestec sulfocromic, după indicaţiile date de H a h n şi H e i n i s c h [4]. Extrasul purificat, uscat pe baie de apă la 40°C, se reia cu 1 ml acetat de etil.

Un aspect de la Uzinele chimice—Rîşnov.



Aplicarea substanţei. Pe linia de start, trasată la 5 cm de la baza hîrtiei, se aplică cu ajutorul unei micropipete cîte 2—5 μl din extractele vegetale purificate, la distanţă de 3—4 cm una de alta. Pe aceeaşi hîrtie se aplică cantităţi de 1, 2, 3, 5 μl dintr-o soluţie de 0,5% (5 μg/μl) aldrin în acetat de etil.

Eluţia. Hîrtia se introduce în tancul de cromatografie şi se face migrarea timp de două ore şi jumătate cu solventul mobil — acetonă cu apă — în proporţie de 8 : 2. După eluţie, hîrtiile se scot din tanc, se înseamnă frontul şi se lasă să se usuce.

Developarea. Hîrtiile se stropesc cu o soluţie de azotat de argint 0,8% în etanol. După uscare se stropesc cu o soluţie apoasă de sulfat de hidrazină saturată la temperatura camerei, la care se adaugă 10% acid azotic. Se usucă la etuvă timp de 30 min la 100—105°C, apoi se iradiază în lumină ultravioletă cîte 15 min pe fiecare faţă a hîrtiei.

Examinînd poziţia şi intensitatea petelor obţinute din probele analizate, comparativ cu etaloanele, se pot aprecia natura insecticidului şi cantitatea prezentă în reziduul de analizat.

Aceasta se face imediat după developarea cromatogramei deoarece sub acţiunea luminii în timp diferenţele de intensitate între pete se micşorează, fondul hîrtiei devine cenuşiu. Eroarea cu care se face aprecierea semicantitativă este de 25%.

Concluzii

S-a stabilit un procedeu de cromatografie pe hîrtie care permite identificarea precisă şi estimarea semicantitativă a cantităţilor de aldrin cuprinse între 5 şi 100 μg.

Pentru ionizarea clorului din molecula organică se recomandă ca agent de reducere sulfatul de hidrazină, care accelerează procesul de reducere sub acţiunea luminii ultraviolete.

Bibliografie

1. E v a n s, W. H. The paper chromatographic separation and determination of chlorinated insecticide residues. În: The Analyst, **87**, 1962, p. 560—576.
2. F r i e s t a d, H. O. Spectrophotometric determination of aldrin. În: Anal. Chem., **35**, nr. 8, aug. 1963, p. 1 012—1 015.
3. G r o u, E. şi B a l i f, G. Determinarea reziduurilor de dieldrin în tuberculi de cartof. În: Studii şi cercetări de biologie. Seria biologie vegetală, **XIV**, nr. 3, mart. 1962, p. 345—350.
4. H a h n, E. şi H e i n i s c h, E. DDT-Rückstände an Kirschen nach Behandlungen gegen die Kirschfruchtfliege mit verschiedenen Präparaten im Nebelverfahren und vom Flugzeug. În: Nachrichtenblatt Dtsch. Pflanzenschd. N.F., **17**, 1963, p. 45—48.
5. H a i s, I. M. şi M a c e k, K. Cromatografia pe hîrtie (traducere din limba cehă). Bucureşti, Ed. tehnică, 1960.
6. Mc. K i n l e y, W. F. şi M a h o n, J. H. Identification of pesticide residue in extracts of fruits, vegetables and animal fats. I. Chromatography. În: J. AOAC, **42**, nr. 4, apr. 1959, p. 725.
7. M i l l s, P. A. Detection and semiquantitative estimation of chlorinated organic pesticide residues in foods by paper chromatography. În: J. AOAC., 1959, **42**, nr. 2, febr. 1959, p. 734.
8. M i t c h e l l, L. C. şi P a t t e r s o n, W. I. The separation and identification of chlorinated organic pesticides by paper chromatography. II. Aldrin and Dieldrin. În: J. AOAC., **36**, nr. 2, febr. 1953, p. 553—558.
9. M i t c h e l l, L. C. The separation and identification of chlorinated organic pesticides by paper chromatography. X. The sensitivity of the chromogenic agent for the detection of pesticides in the chromatogram. În: J. AOAC., **40**, nr. 1, ian. 1957, p. 294—302.
10. M i t c h e l l, L. C. Identification and differentiation of dieldrin and endrin by paper chromatography. În: J. AOAC, **45**, nr. 3, mart. 1962, p. 682—688.
11. S a n A n t o n i o, H. P. Quantitative paper chromatography of chlorinated insecticides in soils. În: J. AOAC., **43**, nr. 3, mart. 1960, p. 721.
12. T e w, R. P. şi S i l l i b o u r n e, J. M. Pesticides residues on fruit. II. Determination of aldrin, dieldrin, endrin residues by the organic chlorine and phenylazide methods and by microbioassay. În: J. Sci. Food. Agric., **12**, nr. 9, sept. 1961, p. 623.

Getta Alterescu

DETERMINAREA ARSENULUI DIN PIRITĂ ŞI CENUŞI DE PIRITĂ

Întrucît metodele utilizate pînă în prezent pentru determinarea arsenului din pirite şi cenuşi de pirită sînt greoaie şi necesită mult timp, s-a încercat adaptarea unei metode mai simple şi rapide.

Principiul metodei

Metoda propusă se bazează pe extragerea selectivă a As^{3+} cu xantogenat de potasiu şi tetraclorură de carbon, urmată de determinarea fotometrică a arsenului. Ea permite o dozare precisă a cantităţilor de arsen de la 0,01 la 1%.

Metoda cuprinde următoarele etape:

— aducerea în soluţie a probei;

— reducerea As^{5+} la As^{3+} cu iodură de potasiu;

— adăugarea de sulfit de sodiu pentru distrugerea excesului de iod;

— extracţia As^{3+} cu xantogenat de potasiu şi tetraclorură de carbon;

— reextracţia As^{3+} din faza organică cu apă de brom, concomitent cu oxidarea la As^{5+};

— distrugerea excesului de brom cu fenol;

— fotometrarea.

În metode propuse în literatura de specialitate [2], după oxidarea As^{3+} la As^{5+} cu apă de brom, se îndepărtează excesul de apă de brom prin încălzire pe baia de apă la 95°C, pînă la decolorarea probei. Această operaţie, pe lîngă faptul că prelungeşte durata analizei aproximativ cu două ore, necesită o supraveghere atentă a temperaturii. Pentru simplificarea operaţiei se poate distruge excesul de brom cu soluţie de fenol, scurtînd astfel durata operaţiei. Pentru a evita formarea unui derivat bromurat al fenolului, precipitat, care ar deranja fotometrarea, concentraţia apei de brom şi a fenolului trebuie determinate.

Pentru trasarea curbei-etalon, determinantă este concentraţia apei de brom, care nu trebuie să depăşească 0,01—0,02 g Br adăugat la 100 ml pentru oxidarea arsenului.

De aceea se determină iodometric bromul din apa de brom, iar apoi se calculează cantitatea care trebuie adăugată pentru oxidarea probei-etalon. În general pentru oxidarea etalonului, s-a folosit 0,5 ml apă de brom cu o concentraţie de 22 g/l.

Concentraţia optimă a fenolului este de 15 g/l, din care pentru distrugerea excesului de brom sînt necesare numai două picături; concentraţii mai mici de fenol duc la formarea de precipitate care deranjează fotometrarea.

În aceste condiţii, soluţia de fotometrat rămîne limpede, iar rezultatele obţinute prin îndepărtarea bromului la cald sau prin distrugerea cu fenol sînt identice, după cum rezultă din datele prezentate în tabela 1.

Reactivi necesari

— Apă regală.
— Acid sulfuric 50%.
— Iodură de potasiu 5%.
— Sulfit de sodiu 5%.
— Xantogenat de potasiu 5%.
— Tetraclorură de carbon.

Tabela 1

As, mg		0,02	0,04	0,06	0,08	0,10
Extincţia	Îndepărtare Br la cald	0,13	0,246	0,36	0,48	0,59
	Îndepărtare Br cu fenol	0,129	0,242	0,37	0,48	0,59

— Reactiv *A* — molibdat de amoniu 1% în H_2SO_4 5 *n* (se dizolvă 10 g molibdat de amoniu în 800 ml H_2O şi se adaugă 140 ml H_2SO_4 concentrat, se răceşte şi se aduce la 1 l).

— Reactiv *B* — sulfat de hidrazină 1,5 g/l.

— Apă de brom.

— Hidroxid de sodiu 5%.

— Soluţie-etalon de arsen — 0,01 mg As/ml [se dizolvă 0,132 g As_2O_3 în 5 ml hidroxid de sodiu 5%, se diluează cu apă la 100 ml şi se neutralizează atent cu H_2SO_4 1:1 în prezenţă de fenolftaleină. Se aduce cu apă la 1 l (1 ml = 0,1 mg As). Pentru trasarea curbei se diluează de zece ori cantitatea necesară în momentul folosirii. O diluare prealabilă a etalonului nu este de dorit, deoarece soluţiile prea diluate de As^{3+} nu sînt stabile în timp].

Condiţii de fotometrare — fotometru Pülfrich, cuvă 50 mm, filtru roşu, balon cotat de 100 ml.

Stabilirea curbei-etalon

Se aduc cu microbiureta în baloane de 100 ml 1, 2, 3... 10 ml soluţie-etalon (ceea ce corespunde la 0,01; 0,02; 0,03...0,1 mg As), se adaugă 0,5 ml apă de brom (0,01—0,02 g Br) şi se lasă să stea 10 min. Se diluează cu apă 70 ml,

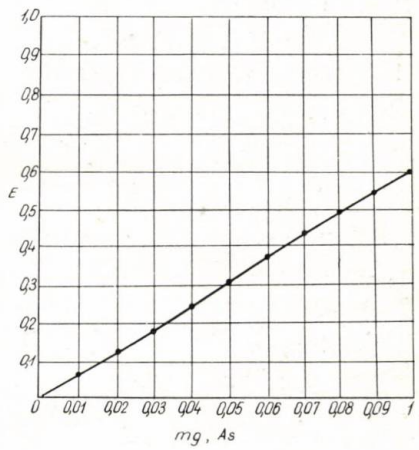


Fig. 1.

Tabela 2

As, % determinat colorimetric	As, % determinat volumetric
0,305	0,30
0,304	0,30
0,45	0,45
0,51	0,50
0,55	0,55

se adaugă două picături de fenol, se agită energic, după care se adaugă 5 ml reactiv *A* şi 5 ml reactiv *B*. Toată seria de etaloane se ţine apoi pe baie de nisip la 95°C timp de 15 min. Se răcesc, se aduc la semn, se omogenizează şi se fotometrează. Rezultatele sînt redate în figura 1.

Modul de lucru

Din proba fin mojarată se cîntăresc 0,2 g pentru un conţinut de arsen de 1—0,1% şi 2 g, pentru un conţinut de arsen de 0,1—0,01%. Atacul probei se face cu 30 ml apă regală (20 ml HCl şi 10 ml HNO_3) (atacul este terminat cînd în reziduul alb de pe fundul paharului nu se mai disting puncte negre). Se lasă să se răcească puţin, se adaugă 20 ml H_2SO_4 50% şi se evaporă pînă la degajare de fum alb. După răcire se reia proba cu 50 ml H_2O şi 15 ml H_2SO_4 şi se fierbe 5 min, pentru dizolvarea sulfaţilor formaţi. În proba încă fierbinte se adaugă 3—5 ml soluţie KJ 5%. Se lasă să se răcească şi se adaugă Na_2SO_3 5% pînă ce tot excesul de iod este distrus. Proba se aduce cantitativ într-un balon de 250 ml, se aduce la semn cu apă, se omogenizează şi se filtrează prin hîrtie de filtru uscată într-un pahar uscat.

Din soluţia filtrată se pipetează 25 ml, care se introduc într-o pîlnie de separare de 100 ml. Extracţia se face cu 2 ml xantogenat de potasiu şi 20 ml tetraclorură de carbon, agitînd energic timp de un minut. După decantare se separă stratul inferior între a doua pîlnie de separare.

În prima pîlnie se repetă extracţia cu 1 ml xantogenat de potasiu şi 10 ml tetraclorură de carbon, agitînd din nou un minut. Se lasă să decanteze şi se trece şi acest extract în a doua pîlnie de separare. Soluţia liberă de arsen din prima pîlnie se poate arunca.

În pîlnia a doua, care conţine tot arsenul extras, se adaugă 25 ml apă de brom şi se agită energic timp de un minut.

Se lasă să decanteze şi se îndepărtează tetraclorura de carbon. Extractul apos trebuie să fie de culoare galben-deschis datorită unui exces de brom, necesar oxidării As^{3+} la As^{5+}.

Acest extract apos se filtrează într-un balon cotat de 100 ml. Se spală de trei ori pîlnia şi de trei ori filtrul pînă la un volum de 70 ml. Se adaugă două picături de fenol (15 g/l) şi se agită energic pînă la decolorarea soluţiei, după care se adaugă 5 ml reactiv *A* şi 5 ml reactiv *B* (în ordinea indicată). Se ţine apoi balonul pe baie de nisip la 95°C timp de 15 min. Se răceşte, se aduce la semn şi se fotometrează. Durata unei determinări este de patru ore.

Concluzii

Metoda propusă a fost controlată cu ajutorul unui etalon corespunzător unei probe de următoarea compoziţie:

Fe = 40%;	Cu = 0,5%;	Zn = 1,5%;	Pb = 0,3%;
Sb = 0,1%;	Sn = 0,1%;	Ca = 0,3%;	Mg = 0,3%;
	Al = 0,4%;	Mn = 0,6%;	As = 0,3%.

Metoda propusă se poate aplica cu succes şi la pirite şi cenuşi de pirită cu un conţinut de 2% Cu şi 4% Zn.

Cantităţi mai mari de antimoniu jenează.

Analiza este precisă şi rapidă. Ea este indicată pentru analize de serie de pirite sau în fazele procesului tehnologic al dezarsenierii cenuşilor de pirită.

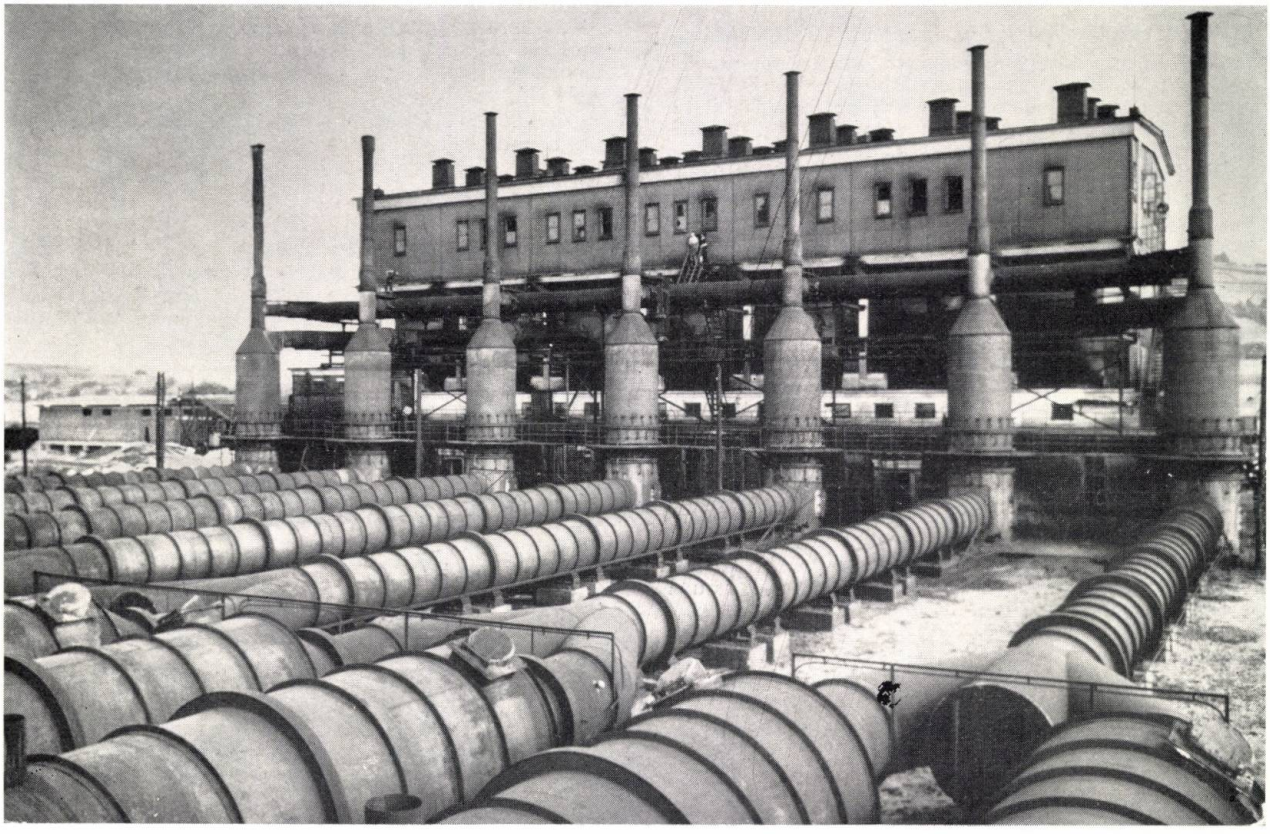
Reproductibilitatea metodei a fost verificată prin determinarea arsenului după metoda prin precipitare cu hipofosfit de sodiu, urmată de dozare iodometrică. Date comparative asupra rezultatelor obţinute prin cele două metode sînt arătate în tabela 2.

Eroarea de analiză maximă pentru cantităţi de As de ordinul a 0,01% este de ± 5%. Pentru cantităţi de As mai mari (1%), eroarea se reduce pînă la ± 1%.

Bibliografie

1. Dreuille, N. Chimie analytique, **43**, nr. 4, apr. p. 165.
2. Sandell, E. B. Colorimetric determination of traces of metal, **3**, Ed. Interscience Publishers, Ind. New York, 1959, p. 283.

Un aspect de la uzina „Carbosin"—Copşa-Mică.



Noutăți tehnico științifice

Cerințele crescînde de butadienă, determinate de creșterea consumului de cauciucuri sintetice și, în special, de cauciuc *cis*-polibutadienic, care înlocuiește în industria anvelopelor cauciucul natural, au determinat îmbunătățirea procedeelor pentru fabricarea butadienei prin dehidrogenarea fracțiunilor C_4. Procedeul cel mai larg utilizat în momentul de față pare a fi procedeul Houdry, în care un circuit de butan este trecut printr-un reactor de dehidrogenare conținînd crom-alumină drept catalizator. Reacția de dehidrogenare decurge la temperatura de 625°C, la presiuni sub 2 at. În timpul dehidrogenării, o parte din butan se cocsifică, formîndu-se un depozit de cocs pe catalizator. Acesta se elimină prin oprirea circuitului de fracțiune C_4 și suflare de aer, care arde cocsul, reîncălzind reactorul; această căldură compensează căldura necesară dehidrogenării, care este o reacție endotermă. Din acest motiv, timpul de utilizare a unui reactor de dehidrogenare este în acest procedeu de circa 10 min, instalația necesitînd minimum trei reactoare, dintre care unul în funcțiune, unul în purjare și unul în regenerare.

Pe prețuri internaționale, luînd valoarea butanului la preț de combustibil și includzînd și cheltuielile de întreținere și amortizare, în acest procedeu, la prețul de cost calculat pentru o instalație de 40 000 t/an, costul utilităților reprezintă 24%, în timp ce materia primă reprezintă numai 10%. Pentru o tonă de butadienă sînt necesare 1,7—1,8 t butan. Consumul mare de materie primă se datorește parțial cocsificării unei părți din aceasta și parțial procesului de cracare, care duce la formarea unor hidrocarburi mai ușoare. Acestea din urmă, mărind volumul total de gaze rezultate, determină o mărire a dimensiunilor instalației și o creștere a debitelor compresoarelor. Aceste dezavantaje au fost parțial eliminate prin folosirea ca materie primă a butilenelor în locul butadienei. În această variantă, dehidrogenarea butilenelor are loc în prezență de catalizator, în prezența unei mari cantități de abur, care reduce presiunea parțială a hidrocarburilor, îmbunătățind randamentul în butadienă. Prezența aburului împiedică și o cocsificare rapidă, prelungind durata de utilizare a catalizatorului. Toate aceste avantaje permit ca prețul de cost al butadienei prin acest procedeu să fie mai redus cu circa 10%, în cazul în care se pornește de la butilenă decît în cazul în care se pleacă de la butadienă.

Rafinăriile europene nu dispun, însă, de cantități atît de mari de butilenă ca cele de butan. De aceea, una dintre noile instalații pentru fabricarea butadienei pornind de la butan, care se construiește în Franța, la Berre, folosește un procedeu nou pus la punct de Shell, care elimină dezavantajul procedeului Houdry.

Procedeul Shell pornește de la principiul asigurării căldurii necesare pentru reacția de dehidrogenare a butanului prin arderea hidrogenului rezultat din hidrogenare, economisind astfel o cantitate importantă de hidrocarburi C_4 (circa 40—45%), care în procedeul Houdry se transformă în cocs și în alte hidrocarburi inferioare. Pentru realizarea scopului propus, în procedeul Shell reacția de dehidrogenare a butanului are loc în prezența vaporilor de iod care au funcția de a se combina cu atomii de hidrogen rezultați din reacția de dehidrogenare cu formare de butadienă și acid iodhidric. Acidul iodhidric format este oxidat în același reactor cu ajutorul aerului și cu formare de iod și apă, cu degajarea unei cantități de căldură corespunzătoare. Cantitatea de aer introdusă o dată cu butanul și iodul corespunde cantității de oxigen stoechiometric necesară pentru oxidarea acidului iodhidric la iod. Cantitatea de iod folosită în reacție este de ordinul a 1—6 moli la 100 moli de hidrocarburi. Recuperarea iodului se face integral. Catalizatorul de dehidrogenare folosit în acest procedeu este un amestec conținînd o bromură alcalină sau alcalino-pămîntoasă și o halogenură a unui metal de tranziție pe suport de alumină sau silice. Principalul avantaj al acestui catalizator este viața lui relativ lungă — circa 800 ore — timp în care activitatea acestuia se menține constantă. Avantajul pe care îl prezintă acest procedeu, și anume consumul redus de butan, precum și faptul că reactoarele pot fi ținute în funcțiune perioade îndelungate, permit să se întrevadă o largă extindere a acestuia în noile instalații.

★

Un nou aliaj refractar pe bază de cobalt a fost industrializat în cursul anului trecut sub denumirea de Haynes 150. Noul aliaj al cărui punct de topire este de ~ 1 250°C este foarte rezistent la șocuri termice și la coroziunea aerului și a amestecului de aer și bioxid de sulf. Acest aliaj are următoarea compoziție: Cr 28%, C 0,08%, Mn 0,65%, Si 0,75%, Fe 20% și Co 50,2%.

★

În California se experimentează un nou procedeu pentru desalinarea apei de mare care constă din separarea apei sub forma unui hidrat $CO_2.6H_2O$ la temperatura de —40°C. Hidratul separat este disociat, iar bioxidul de carbon degajat este reciclat.

★

În S.U.A. s-a pus în fabricație anul trecut un ciment special pe bază de cuarț, care, după ce a făcut priză, rezistă la temperaturi de pînă la 300°C fără să apară vreo modificare. Noul ciment este inert față de numeroșii acizi și halogeni, posedă un slab coeficient de dilatare și constituie un bun izolator electric.

★

Cercetări recente cu privire la izomerizarea 2-butenei sub influența catalitică a iodului au dus la descoperirea unor reacții foarte interesante. Astfel, s-a constatat că reacția de izomerizare durează a suta miliarda parte dintr-o secundă. Atomul de iod se leagă la dubla legătură într-o miime de miliardime de secundă. Dubla legătură se desface, molecula suferă o torsiune de 180° și expulzează iodul. Se consideră că cunoașterea exactă a mecanismului de reacție al acestei izomerizări va fi folosită în viitor pentru a schimba, după dorință, proprietățile fizice și chimice ale olefinelor.

★

În anul 1964 în S.U.A. a început fabricarea industrială a neoacizilor pornind de la olefine, oxid de carbon și apă. Primul neoacid industrializat este acidul neopentanoic. În continuare, urmează a fi industrializați neoacizii C_7, C_{10} și C_{13}. Acești acizi vor fi utilizați la fabricarea plastifianților, a catalizatorilor de polimerizare, a pesticidelor, sicativilor și lubrifianților.

★

Un nou procedeu pus la punct de Lummos pentru fabricarea formaldehidei din metanol se pare că va concura procedeele similare larg utilizate și puse la punct de către Reichold și Montecatini. Spre deosebire de acestea, în care catalizatorul oxid de fier — oxid de molibden este pe suport, noul procedeu nu folosește suport pentru catalizator. Durata catalizatorului este garantată pentru un an. Randamentul în formaldehidă este de 92—93% cît este și la celelalte procedee. O caracteristică a noului procedeu constă în faptul că instalația de dimensiuni-standard este montată pe suporți glisanți.

Tehnicienii firmei Goodrich – S.U.A. au trecut la aplicarea unui procedeu pus la punct în cadrul firmei, privind fabricarea clorurii de vinil din etilenă. Oxiclorurarea etilenei are loc în pat fluidizat cu obținerea dicloretanului. Acesta este supus cracării sub presiune prin procedeul Hoechst. Consumul de etilenă pe tona de clorură de vinil este de 0,5 t, iar cel de clor este de 0,67 t pe tona de clorură de vinil.

★

La cea de-a treia Conferință internațională asupra utilizărilor pașnice ale energiei atomice un chimist englez a propus un nou procedeu de obținere a uraniului din apa de mare. Retenția uraniului are loc prin trecerea apei de mare printr-un filtru alcătuit dintr-un material inert acoperit cu hidroxid de titan, care pierde un atom de hidrogen, fixînd un ion de uraniu. Deși procedeul propus este extrem de simplu din punct de vedere economic el nu poate concura încă procedeele uzual folosite.

★

O instalație modernă pentru fabricarea cumenului cu o capacitate de 70 000 t/an, folosind procedeul Udex, folosește ca materii prime fracțiuni bogate în hidrocarburi aromatice. Acestea sînt introduse pe la partea inferioară a unei coloane în care circulă în contracurent o soluție apoasă de dietilenglicol.

Pe la partea superioară a coloanei se separă hidrocarburile parafinice care sînt spălate cu apă pentru eliminarea urmelor de solvenți. La partea inferioară a coloanei se separă un amestec bogat în solvent care se supune unei distilări pentru a separa benzenul de soluția de glicol. Solventul recuperat poate fi reutilizat după ce a fost tratat cu argile și fracționat.

Alchilarea benzenului se desfășoară în două reactoare. Se pleacă de la un amestec de benzen, propan și propilenă, care, după ce a fost încălzit, este introdus în reactoare după adăugarea unor mici cantități de apă. Reacția de alchilare este exotermă, dar ea poate fi condusă în condiții adiabatice pentru a obține un randament maxim și pentru a prelungi durata de utilizare a catalizatorului. În acest scop este necesară reglarea foarte precisă a temperaturii și presiunii. Reactoarele folosite pentru alchilare sînt camere căptușite cu un amestec calcinat de acid fosforic și de kieselgur. Pentru a răci masa de reacție și a menține temperatura între 170 și 225°C se injectează în reactoare un curent de propan. Presiunea de lucru variază între 28 și 65 at.

Polimerizarea propilenei care ar putea constitui o reacție secundară ce ar duce la scăderea randamentului este limitată prin folosirea unui exces de benzen.

La ieșirea din reactor, masa de reacție, după filtrare, este amestecată cu benzen proaspăt și introdusă într-o coloană de depropanizare. Amestecul de benzen și cumen rămas este trecut printr-o coloană de distilare, de unde benzenul separat este reciclat. Cumenul rezultat astfel are o puritate înaltă, întrucît impuritățile alcătuite în principal din benzeni polialchilați sînt separate pe la baza coloanei. Raportat la cantitatea de propilenă și benzen folosită, randamentul este de 96% în volum.

★

Un nou procedeu continuu pentru fabricarea carbonatului de bariu pornește de la barite, conținînd circa 95% sulfat de bariu. După măcinare, baritele sînt amestecate în proporție de 4:1 cu cărbune pulverizat. Amestecul rezultat este introdus în cuptoare rotative la temperaturi cuprinse între 1 100 și 1 300°C, obținîndu-se un clincher conținînd circa 70% sulfură de bariu. După răcire, clincherul este extras cu apă caldă, obținîndu-se o soluție de 20–25% sulfură de bariu la 75°C. Această soluție este transvazată în trei cuve de precipitare, în care se adaugă carbonat de sodiu solid sub agitare timp de 30 min. Se precipită carbonatul de bariu cu o puritate de 99%. Această masă este trecută printr-un filtru rotativ cu vid care permite recuperarea a 65–70% din soluția de sulfură de sodiu. Precipitatul separat continuu de pe filtru, conținînd circa 30% apă, este transvazat cu ajutorul unei pompe la un al doilea filtru rotativ, unde este apoi spălat cu apă. Separat de pe acest al doilea filtru rotativ, precipitatul de carbonat de bariu este trecut în două uscătoare rotative, unul funcționînd la 200°C, iar celălalt la 650°C. Din primul uscător se obține un carbonat de bariu foarte ușor, care după măcinare este folosit în industria lacurilor, a sticlei și pentru fabricarea cărămizilor. Din cel de-al doilea uscător, produsul calcinat rezultat este folosit la fabricarea oxidului de bariu. Soluția de 10% sulfură de sodiu rezultată ca subprodus este supusă unei concentrări și apoi unei uscări pentru obținere de paiete sau sulfură de sodiu topită.

★

Cu prilejul cercetărilor efectuate pentru elaborarea unei metode de fabricare a vanadiului de înaltă puritate s-a pus la punct o nouă metodă pentru prepararea clorurii de vanadiu. Prin noua metodă, care a început să fie aplicată pe scară industrială, se obțin diclorura, tetraclorura și oxiclorura de titan de înaltă puritate.

★

Cercetătorii laboratorului Westinghouse au întreprins cercetări extinse cu privire la obținerea electricității pe cale magnetohidrodinamică, cu posibilitatea obținerii în paralel de îngrășăminte azotoase.

Întrucît generatorul de energie electrică funcționează la temperaturi de ordinul a 2 500°C, trecerea unui curent de aer la această temperatură permite formarea oxizilor de azot, care pot fi transformați în acid azotic. Pe de altă parte, se preconizează ca aburul obținut după generarea de energie electrică să fie folosit pentru distilarea apei de mare pentru obținerea de apă dulce. În aceste condiții, o instalație magnetohidrodinamică poate furniza simultan energie electrică, îngrășăminte azotoase și apă desalinată. Prin această integrare se apreciază că interesul economic al instalațiilor magnetohidrodinamice pentru generarea energiei electrice a crescut foarte mult.

★

Pentru a proteja izolatoarele electrice de înaltă tensiune contra impurităților existente în aerul atmosferic și a umidității, în R. P. Ungară s-a pus la punct fabricarea a două uleiuri siliconice, și anume silonit 1 740 și silonit 1 742. Primul este mai fluid, în timp ce al doilea este mai vîscos. Protecția electroizolantă se extinde și asupra atmosferei din zonele industriale ce conțin pulberi fine, ca cenușă, nisip, ciment, oxizi și pulberi metalice, vapori de acizi sau de amoniac, pulberi de săruri sau vapori de apă sărată.

★

Pentru reducerea nocivității aerului din marile orașe în care circulația mare de autovehicule produce degajări mari de oxid de carbon, hidrocarburi arse incomplet, precum și alte impurități provenite din combustibili și uleiuri, s-a pus la punct un catalizator care se introduce sub formă de granule în toba de eșapament a mașinilor. Prin trecerea peste acest strat de catalizator, din gazele introduse rezultă bioxid de carbon și vapori de apă, care nu mai prezintă nocivitate. Experiențele făcute cu ajutorul acestui catalizator menținut timp de 20 000 km au dovedit că se reduce cu 75% conținutul în hidrocarburi al gazelor de eșapament și cu 77% conținutul în oxid de carbon. Problema impurificării aerului centrelor aglomerate, datorită gazelor de eșapament, este o problemă mondială, pentru care s-au inițiat cercetări în diferite țări. În unele state din S.U.A. s-au luat unele măsuri administrative pentru purificarea gazelor de eșapament înainte de a fi răspîndite în atmosferă, începînd din anul 1966 autovehiculele fiind obligate să folosească acest catalizator.

★

În R. P. Ungară se acordă o importanță mare activității de cercetare în industria chimică, precum și aplicației rapide a rezultatelor obținute în industrie. În domeniul chimiei și industriei chimice, în R. P. Ungară există următoarele institute de cercetări: Institutul de cercetări al industriei chimice organice, Institutul de cercetări pentru industria materialelor plastice, Institutul de cercetări farmaceutice, Institutul de încercări la presiuni înalte, Institutul de cercetări pentru chimia de bază, Institutul de cercetări de petrol și gaze naturale și Institutul de cercetări al industriei metalurgice. În afara acestora, fabricile de produse farmaceutice dispun de laboratoare proprii de cercetări, dublîndu-se astfel numărul persoanelor care lucrează în cercetările din domeniul medicamentelor.

În R. P. Ungară peste 2% din valoarea producției anuale a industriei chimice este acordată cercetărilor din institutele menționate și laboratoarelor de cercetări din uzine.

O. Frehden şi Suzana Petroianu

APLICAREA DOZĂRILOR ACVAMETRICE CU REACTIVUL KARL FISCHER LA CONTROLUL FABRICAŢIEI

Leforditva 19/10/12/65

Metoda de titrare a apei cu reactivul Karl Fischer este în prezent o metodă curent aplicată în multe laboratoare.

Simplitatea şi rapiditatea de dozare a apei prin metoda Karl Fischer, care stă la baza determinărilor acvametrice — determinări ale grupărilor funcţionale şi ale compuşilor respectivi, prin dozarea apei consumate sau eliberate în proporţie stoechiometrică la reacţiile de transformare aplicate — fac această metodă deosebit de valoroasă pentru controlul fabricaţiei.

Reactivul Karl Fischer constă dintr-o soluţie anhidră de bioxid de sulf şi iod în mediu de metanol-piridină. Prin titrarea cu acest reactiv (în cazul determinărilor de mare precizie cu excluderea influenţei atmosferei) se dozează cantitatea de apă în soluţie sau din substanţe dizolvate în dizolvanţi anhidri. Iodul şi bioxidul de sulf din reactivul Karl Fischer formează cu apa acid sulfuric şi acid iodhidric. Punctul final al titrării a fost urmărit iniţial prin apariţia unei coloraţii brune de iod liber; astăzi, el se stabileşte de obicei printr-o indicare electrometrică. În ultimul timp, în acest scop a fost găsit un indicator intern, redox, care are un viraj foarte net de la verde la brun.

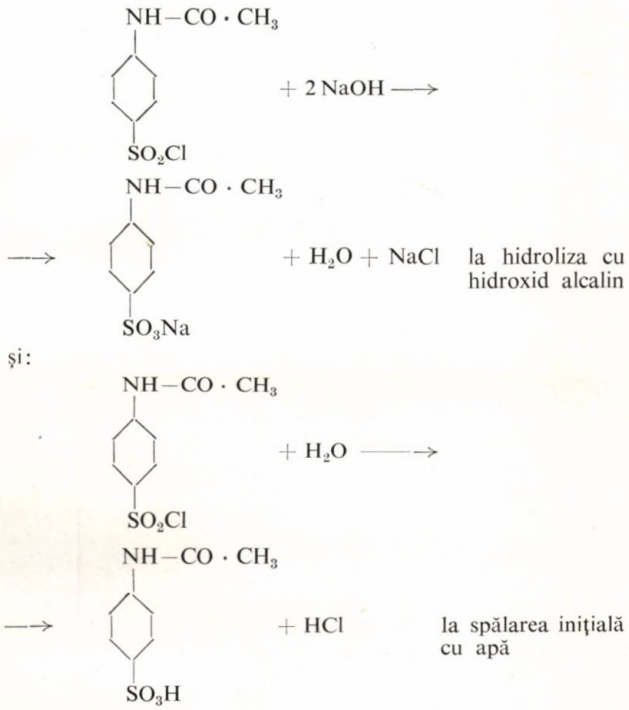
Spre deosebire de dozarea apei ca atare cu reactivul Karl Fischer, metodele acvametrice de dozare a grupelor funcţionale, respectiv a compuşilor care le conţin, prin intermediul dozării apei consumate sau eliberate în urma unei reacţii stoechiometrice, se găsesc menţionate numai în literatura de specialitate fără o aplicare practică.

În cele ce urmează vom arăta unele încercări de a aplica acest principiu la controlul fabricaţiei, şi anume la dozări de sulfocloruri uşor hidrolizabile de acid clorsulfonic şi de clorură de tionil.

Condensarea sulfocloracetanilidei cu aminotiazol reprezintă o fază importantă la fabricarea sulfatiazolului, iar condensarea toluilil- şi fenilsulfoclorurii cu amoniac reprezintă o fază importantă la fabricarea zaharinei şi a cloraminelor T şi B.

La fabricarea sulfatiazolului, dozarea sulfocloracetanilidei se face de obicei prin determinarea clorului legat în modul următor: clorul liber se dozează prin metoda Mohr prin titrare cu o soluţie de $AgNO_3$ $n/10$ într-un mediu neutru sau foarte slab acid. Clorul legat din sulfoclorură este pus în libertate prin hidroliză alcalină, încălzind sulfoclorura cu un exces de NaOH 0,5 n pînă la dizolvarea completă. Clorul total se titrează tot prin metoda Mohr şi reprezintă cantitatea de clor pusă în libertate plus cantitatea de clor liber iniţial. Scăzînd din clorul total clorul liber iniţial, se obţine clorul legat, din care se poate calcula apoi conţinutul în sulfocloracetanilidă.

Această metodă nu este nici exactă, nici rapidă. Durata hidrolizei, care variază după natura sulfoclorurii, poate atinge 90 min, iar un control precis pentru sfîrşitul hidrolizei nu există. Clorul legat, provenit din alte produse de reacţie, secundare, eventual prezente în proba de analizat, poate să intervină în rezultatul analizei, falsificînd valorile obţinute. Dozarea clorului liber nelegat se face prin extragerea, respectiv spălarea sulfocloracetanilidei cu apă distilată. La dozare au loc deci următoarele două reacţii:



şi:

Se poate constata că prin extracţie sau spălare cu apă se pierde o parte de sulfoclorură prin hidroliză, micşorîndu-se astfel aparent cantitatea de substanţă nedescompusă care este de determinat.

Mai trebuie menţionat că, după consideraţiile din literatura de specialitate, metoda Mohr este o dozare relativ puţin precisă.

O altă cale de dozare a grupei de sulfoclorură, $-SO_3Cl$, constă, după indicaţiile date în literatura de specialitate, în hidroliza ei cu apă sau hidroxizi alcalini, urmată de titrarea alcalimetrică a acidului sulfonic şi a acidului clorhidric puşi în libertate. Se menţionează însă, că durata determinării poate să atingă cîteva ore.

Într-o lucrare recentă se efectuează hidroliza în prezenţă de piridină, fără însă să se dea vreo explicaţie despre rolul care îi revine piridinei adăugate în cursul titrării. Metoda citată foloseşte în acelaşi timp şi cloroformul ca dizolvant pentru sulfoclorură. Durata determinării se micşorează, apariţia, însă, a două straturi în cursul titrării îngreuiază cu mult executarea, mai ales că cloroformul consumă în permanenţă din indicator (fenolftaleină), care astfel trebuie să fie înlocuit continuu în cursul titrării. În modul acesta suferă şi expeditivitatea şi precizia determinării.

Sulfoclorura fabricată nu poate fi lăsată un timp mai îndelungat expusă umidității atmosferei, întrucît se descompune și deci conținutul ei în substanță activă scade. Pentru a stabili o metodă de dozare rapidă și exactă a sulfoclorurilor, noi ne-am folosit tocmai de această calitate caracteristică a sulfoclorurilor de a se descompune rapid sub influența apei.

Reacția de descompunere:

$$R{-}SO_2Cl + H_2O \rightleftarrows R{-}SO_3H + HCl$$

arată proporționalitatea stoechiometrică între apa consumată pentru descompunere și sulfoclorura intrată în reacție.

Principiul aplicat pentru dozarea rapidă a produsului sulfoclorurat este deci caracterizat prin adăugarea unei cantități măsurate de apă în exces și determinarea apei neconsumate după hidroliză, găsită în final; pentru accelerarea descompunerii hidrolitice se mai folosește un agent de captare a acidului clorhidric și acidului sulfonic, formați în cursul reacției, astfel încît echilibrul reacției să fie deplasat spre dreapta. Acest agent de captare este piridina, care, în același timp, servește și ca dizolvant pentru apa adăugată.

Cantitatea de sulfoclorură este dată de diferența dintre cantitatea de apă inițial conținută în sulfoclorură și dizolvanți (piridină-metanol) și cantitatea de apă găsită după hidroliză, la dozarea finală.

Pentru executarea acestor dozări am aplicat metoda de determinare a apei după Karl Fischer.

Modul de lucru

Se cîntăresc circa 0,5 g sulfoclorură (corespunzător la circa 2 mval) pe balanța analitică într-un balon Erlenmeyer de 150 ml cu dop șlefuit, care se închide imediat etanș. Un alt dop șlefuit de aceleași dimensiuni și prevăzut cu două găuri este legat printr-una dintre ele cu vîrful unei biurete, iar prin cealaltă cu un tub de uscare cu «indicator gel». Balonul este răcit într-o baie de gheață sau într-un amestec refrigerent. După conectarea lui cu o biuretă care conține amestecul de dizolvant și cu un dispozitiv pentru oprirea accesului aerului atmosferei, se adaugă la probă 5 ml din amestecul apă-piridină, sub răcire permanentă pentru a se evita pierderile posibile de apă printr-o supraîncălzire locală la formarea sărurilor cu piridină. Apoi, balonul este deconectat de biureta cu amestecul piridină-apă și repede conectat din nou cu biureta cu soluția de titrare.

Pentru a slăbi culoarea galbenă a soluției și a ușura titrarea se mai adaugă 15 ml metanol anhidru, după ce balonul este scos din baia de gheață. Soluția rezultată se titrează cu reactivul Karl Fischer pînă la saltul brusc al acului microampermetrului sau încetarea oscilațiilor și stabilirea sectorului întunecat al ochiului magic (metoda dead-stop).

Paralel se execută o probă-martor cu 5 ml reactiv apă-piridină și 15 ml metanol anhidru.

Umiditatea inițială a probei se determină prin dizolvarea a 0,5 g probă în 15 ml metanol anhidru (cu conținut cunoscut în apă) și titrare imediată cu reactivul Karl Fischer.

Reactivii necesari

1. Metanol anhidru.
2. Reactiv Karl Fischer.
3. Soluție de 1% H_2O în piridină anhidră exact dozată.
4. Gheață.

Ca aparatură pentru dozarea apei după Karl Fischer este preferabil modelul cu două biurete pentru soluția Karl Fischer și pentru apă în metanol, cu electrozi de platină și indicator electric pentru stabilirea punctului final de echivalență, după metoda dead-stop (indicatorul cu microampermetru sau indicatorul cu «ochiul magic» și agitator electromagnetic).

Calculul rezultatelor

Însemnînd cu:

T — titrul soluției de reactiv Karl Fischer, mg H_2O/ml reactiv;

V — volumul total, ml reactiv Karl Fischer consumat la titrarea probei, împreună cu cei 15 ml metanol anhidru adăugați;

V_c — volumul de reactiv Karl Fischer consumat pentru titrarea probei de control, ml;

P — greutatea probei de sulfoclorură luate în lucru, mg, rezultă:

$$\% H_2O = \frac{(V - V_c) \cdot T}{P} \cdot 100$$

Conținutul probei în sulfoclorură, cu masa moleculară M, echivalent cu cantitatea de apă consumată la hidroliză cu apă-piridină, este:

$$\% \text{ sulfoclorură} = \left[\frac{V_A + V_B}{P_i} - \frac{V_f}{P_f}\right] \cdot \frac{T}{18} \cdot M \cdot 100$$

$$= \left(\frac{V_i - V_f}{P_i - P_f}\right) \cdot \frac{T}{18} \cdot M \cdot 100$$

în care:

V_i este $V_A + V_B$ — volumul de reactiv Karl Fischer consumat inițial pentru titrarea probei cu amestec de dizolvanți, ml;

V_A — volumul de reactiv Karl Fischer consumat pentru titrarea amestecului apă-piridină (1%) și 15 ml metanol anhidrizat, ml;

V_B — volumul de reactiv Karl Fischer consumat la titrarea apei aflate în probă cu umiditate inițială, ml;

V_f — volumul de reactiv Karl Fischer consumat pentru retitrarea excesului de apă, după efectuarea hidrolizei, rămas în amestecul de soluție, ml;

M — masa moleculară a sulfoclorurii, mg;

T — titrul reactivului Karl Fischer, mg H_2O/ml soluție;

18 — masa moleculară a apei;

P_i, P_f — cantitățile de sulfoclorură cîntărite pentru titrarea inițială, respectiv finală, mg.

În tabela 1 sînt indicate rezultatele obținute la cîteva determinări efectuate în paralel, de dozare a apei consumate la *p*-acetilaminobenzensulfoclorură, $CH_3CO{-}NH{-}C_6H_4{-}SO_2Cl$, cu masa moleculară $M = 233{,}7$.

Tabela 1

(1) Șarja	Conținut în sulfoclorură determinat (2)		% H_2O, determinat cu (3)	
	prin dozarea clorului legat (4)	prin hidroliză cu apă — piridină (5)	aparat Dean-Stark (ASTM) (6)	reactiv Karl Fischer (7)
A	39,42	41,0	59,0	59,4
B	40,25	41,2	59,0	59,6
C	37,30	40,5	60,0	60,3
D	38,33	39,4	60.0	60,2
Durata, min (8)	90	15	60	5

Se poate constata că valorile găsite pentru umiditatea inițială a probelor stabilite prin metoda Dean-Stark (ASTM) și prin metoda Karl Fischer coincid practic. Conținutul în sulfocloracetanilidă determinat prin dozarea clorului legat este ceva mai mic decît cel obținut prin hidroliza măsurată. Acest lucru se datorește descompunerii parțiale a sulfocloracetanilidei la operația de extracție sau de spălare cu apă.

La fabricarea acidului clorsulfonic se urmărește compoziția produsului în cursul formării. Procesul se consideră terminat cînd conținutul unei probe din reactor ajunge la minimum 98% SO_3HCl.

Dozarea acidului clorsulfonic se face de obicei prin cîntărirea probei într-un balonaș de sticlă, sudat la capăt după umplere, care se sparge prin agitare într-un borcan umplut parțial cu apă și prevăzut cu un dop foarte bine rodat; din proba astfel hidrolizată se dozează fie numai clorul, fie, în cazul analizelor mai exacte, și SO_3; suma procentajelor trebuie să fie minimum 98%.

Analiza nu este prea simplă și durează circa o oră, iar produsul nu este definit exact prin datele astfel obținute, întrucît compoziția lui poate fi indicată de SO_3 în exces + SO_3HCl; H_2SO_4 + SO_3 în exces + SO_3HCl sau numai H_2SO_4 + SO_3HCl, respectiv SO_3HCl pur.

Pentru a se putea stabili care dintre aceste compoziții posibile ale probei analizate (în cazul respectiv) este cea reală, mai este necesară o dozare acvametrică a produsului; apa poate fi consumată numai de SO_3HCl și de SO_3, dar nu de H_2SO_4 monohidrat.

Prin coordonarea potrivită a celor trei rezultate se obține compoziția exactă a probei.

Pentru un control orientativ este suficientă dozarea clorului și a apei consumate la hidroliză.

După reacția:

$$SO_3HCl + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + HCl$$

găsim:

$$1\ H_2O \mathrel{\widehat{=}} 1\ SO_3HCl \quad \text{și} \quad 1\ Cl' \mathrel{\widehat{=}} 1\ H_2O.$$

În cazul unui exces de SO_3, mai intervine și reacția:

$$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$$

cu:

$$1\ SO_3 \mathrel{\widehat{=}} 1\ H_2O$$

deci, în acest caz:

$$[H_2O] > Cl^-] \text{ și } [H_2O] - [Cl^-] = [SO_3].$$

Pentru ca reacția de descompunere cu apă să nu se desfășoare prea energic, se diluează proba cu CCl_4 și apoi se introduce într-un amestec dozat și măsurat de piridină-apă, determinînd apa consumată în mod analog ca în cazul sulfoclorurilor.

Pentru exemplificare se arată calculul pentru două probe diferite, analizate, de acid clorsulfonic.

Pe baza dozării clorului din probă s-a găsit conținutul în acid clorsulfonic:

$$SO_3HCl = 95{,}4\%$$
$$SO_3HCl = 96{,}8\%$$

(durata analizei este de 70 min).

Prin determinare pe baza metodei Karl Fischer s-au găsit rezultatele:

$$SO_3HCl = 95{,}9\%$$
$$SO_3HCl = 97{,}0\%$$

(durata dozărilor este de circa 10 min).

$$[SO_3] = ([H_2O] - [HCl]) \frac{M_{SO_3}}{M_{SO_3HCl}} = \Delta \cdot \text{f} \cdot \text{transformare}$$

$$\Delta \frac{80}{116} = 0{,}689\ \Delta$$

$$\Delta = [H_2O] - [Cl^-] = 95{,}9 - 95{,}4 = 0{,}5$$

$$\Delta' = [H_2O]' - [Cl^-]' = 97{,}0 - 96{,}8 = 0{,}2$$

$$[SO_3] = 0{,}689\ \Delta = 0{,}689 \cdot 0{,}5 = 0{,}35\%$$

$$[SO_3]' = 0{,}689\ \Delta' = 0{,}689 \cdot 0{,}2 = 0{,}14\%$$

Pentru dozarea clorurii de tionil, se determină mai întîi conținutul în substanța activă pe cale acvametrică. Clorura de tionil este scindată prin hidroliză cu apă în SO_2 și HCl, conform reacției:

$$SOCl_2 + H_2O \rightarrow SO_2 + 2HCl$$

consumînd în raportul stoechiometric 1 mol H_2O pentru 1 mol $SOCl_2$.

Substanța se dizolvă în $HCCl_3$, se adaugă o cantitate măsurată de amestec apă-piridină, ca în cazul determinării acidului clorsulfonic, și se titrează excesul de apă neconsumată cu reactivul Karl Fischer.

Conținutul în substanță activă rezultă din relația:

$$\%\ SOCl_2 = \frac{V_{KF} \cdot E_{SOCl_2}}{G} \cdot 100$$

în care:

V_{FK} este volumul de reactiv Karl Fischer consumat la titrare, ml;

E_{SOCl_2} — echivalentul apei, exprimat în clorura de tionil;

G — cantitatea de substanță luată în lucru, g.

E_{SOCl_2} se calculează astfel:

$$M_{SOCl_2} = 119,\ M_{H_2O} = 18$$

$$18\ \text{mg}\ H_2O \mathrel{\widehat{=}} 119\ \text{mg}\ SOCl_2$$

deci:

$$1\ \text{mg}\ H_2O \mathrel{\widehat{=}} \frac{119}{18}\ \text{mg}\ SOCl_2$$

$$\mathrel{\widehat{=}} 6{,}6\ \text{mg}\ SOCl_2 = E_{SOCl_2}$$

În mod analog ca în cazul determinării acidului clorsulfonic se mai determină conținutul probei în substanța activă prin cîntărirea probei într-un balonaș de sticlă, care se introduce într-un borcan cu dop rodat, umplut parțial cu apă. Prin agitarea borcanului cu apă, balonașul este spart, și SO_2 și HCl puși în libertate prin hidroliză sînt absorbiți de apă; conținutul borcanului se trece cantitativ într-un balon cotat din care părți alicote se supun analizei.

Se dozează: ionul Cl^- argentometric, SO_2 iodometric și aciditatea totală după oxidarea cu apă oxigenată alcalimetric.

Din diferența între conținutul de substanță activă determinată prin metoda acvametrică și prin dozarea clorului se obține, ca și în cazul acidului clorsulfonic, acidul clorhidric în exces, provenit din hidroliză.

Pentru exemplificare, se indică calculul pentru două probe diferite de clorură de tionil.

Pe baza dozării clorului din probe s-a găsit conținutul în clorură de tionil:

$$SOCl_2 = 99{,}8\%$$
$$SOCl_2 = 99{,}9\%$$

Prin determinarea pe bază acvametrică s-au obținut rezultatele:

$$SOCl_2 = 99{,}4\%$$
$$SOCl_2 = 99{,}7\%$$

$$[HCl] = ([Cl^-] - [H_2O]) \frac{M_{HCl}}{M_{SOCl_2}}$$

întrucît:

$$[H_2O] \leqq [Cl^-]$$

$$[HCl] = ([Cl^-] - [H_2O]) \frac{36{,}5}{119} = \Delta \frac{36{,}5}{119} = 0{,}303\ \Delta$$

$$[HCl] = 0{,}3 \cdot \Delta = (99{,}8\% - 99{,}4\%) \cdot 0{,}3 = 0{,}4\% . 0{,}3 =$$
$$= 0{,}12\%\ \text{HCl liber}$$

$$[HCl]' = 0{,}3 \cdot \Delta' = (99{,}9\% - 99{,}7\%) . 0{,}3 = 0{,}2\% . 0{,}3 =$$
$$= 0{,}06\%\ \text{HCl liber.}$$

În concluzie, considerăm că introducerea dozărilor acvametrice în controlul fabricației prezintă avantajele unei specificități și rapidități mai mari a determinărilor în comparație cu metodele clasice de determinare.

Bibliografie

1. Mitchell, J. și Smith, D. Application of the Karl Fischer Reagent to quantitative analyses involving water. Aquametry, 1948.
2. Houben — Weyl. Methoden der organischen Chemie, ed. IV, I, 1958, p. 760.
3. Eberius, E. Wasserbestimmung mit Karl Fischer — Lösung, Weinheim. Verlag Chemie, 1954.
4. Nemitz, G. Eine einfache Apparatur zur Wasserbestimmung nach K. Fischer, mittels der Dead-Stop-Methode. În: Chem. Ztg. 1958, p. 222.
5. *** ISO/Te 47—126. Draft Method for the Determination of Water (Karl Fischer Method).
6. Tonzart și Matignon. Appareil à électrodes polarisés pour la méthode de Fischer, à trèfle cathodique sous courant stabilisé.
7. Neitzl, F. În: Chem. Ztg. **43**, 1919, p. 500.
8. Seaman, W. și Norton, A. În: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **16**, 1944, p. 517—519.
9. Barker, J. E., Payne, C. M. și Moulding, I. I. În: Anal. Chem., **32**, 1960, p. 831.

PROTECȚIA muncii

DETERMINAREA GAZ-CROMATOGRAFICĂ A ANTRACENULUI ÎN AER LA FABRICAREA NEGRULUI DE FUM

A. Ştefănescu şi L. Stănescu*

Antracenul se găseşte în fracţiunea a treia a gudroanelor cărbunilor de pămînt (uleiul de antracen), din care cristalizează împreună cu fenantrenul, izomerul său. Împreună cu celelalte hidrocarburi polinucleare conţinute în uleiul de antracen, el se formează prin piroliza olefinelor, proces care are loc la nivelul pereţilor fierbinţi (850°C) ai retortelor de distilare a gudroanelor cărbunilor de pămînt. O influenţă prelungită a căldurii are ca rezultat formarea hidrocarburilor polinucleare condensate, superioare, în cantităţi din ce în ce mai mari şi cu un număr tot mai mare de nuclee aromatice în moleculă [3].

Antracenul, noxă la fabricarea negrului de fum

Formarea negrului de fum din gaze sau din hidrocarburi superioare este rezultatul aplicării simultane a reacţiilor de ardere, a reacţiilor de piroliză, cu disocierea şi condensarea hidrocarburilor sub efectul temperaturii ridicate la care acestea ajung în flacără.

Necesităţile mereu crescînde de negru de fum pentru industria prelucrătoare a cauciucului (anvelope), a materialelor plastice etc. au dus la îmbogăţirea în carbon a gazului de ardere — iniţial, metanul singur — prin amestecarea acestuia cu ulei brut de antracen adus în stare de vapori.

În procesul tehnologic de obţinere a negrului de fum după procedeul « tambur », materiile prime, gazul metan şi uleiul brut de antracen sînt amestecate intim, în fază gazoasă, în carburatoare. Amestecul gazos denumit şi « amestec de lucru » este condus apoi prin tubulaturi încălzite (peste punctul de fierbere al antracenului) în sobele de ardere (maşini cu tambur).

Atît la operaţia de descărcare a uleiului de antracen din cisterne (la rampă), cît mai ales în timpul carburării, prin contact direct cu pielea (în primul caz) sau prin inhalare sub formă de vapori (în ambele cazuri), muncitorii care lucrează în secţiile de negru de fum sînt expuşi într-un grad mai mic sau mai mare la acţiunea toxică a hidrocarburilor polinucleare conţinute în uleiul de antracen, în care predomină antracenul.

Toxicologia antracenului

1. Toxicitatea acută. Antracenul este puţin toxic cînd pătrunde în organism pe cale orală. Doar o mică parte a hidrocarburii este absorbită de aparatul gastrointestinal. Chang a recuperat 140 mg antracen în fecalele unui şobolan căruia i s-au administrat oral 200 mg antracen amestecat cu o soluţie de amidon.

De asemenea, antracenul a prezentat o toxicitate redusă, administrat intraperitoneal sau subcutanat.

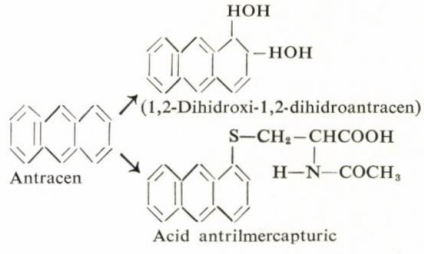
2. Toxicitatea cronică. Contactul direct al antracenului cu pielea şi mucoasele poate determina iritaţii locale a căror intensitate depinde de durata contactului (leziuni ale pielii de pe pleoape, edematierea şi sîngerarea gingiilor, cheratinizarea tegumentelor etc.). Antracenul este un fotosensibilizator cutanat care măreşte sensibilitatea pielii faţă de radiaţiile solare. Un contact prelungit cu antracenul brut determină, de asemenea, o pigmentare a pielii (culoare brun-închisă şi, uneori, chiar verde) şi dă naştere la epiteliome profesionale ale pielii (teleangectazii, cheratoze). La 3 din 30 de persoane care lucrează cu antracen, Lehmann a observat şi dezvoltarea de cancere scrotale.

S-a observat că lucrătorii care manipulau antracen brut erau foarte mult atinşi, în timp ce aceia care manipulau produse purificate erau foarte puţin atinşi (lucru dovedit experimental şi de Kennway).

3. Metabolism. Deşi nu sînt dovezi experimentale, este probabil că antracenul este puţin absorbit prin pielea intactă. De asemenea, este absorbit în mică măsură de aparatul gastrointestinal.

După absorbţia în sînge, antracenul este transformat la nivelul ficatului în derivaţi hidroxilici, care sînt eliminaţi prin urină sub formă de metaboliţi solubili în apă.

Se redă în continuare biotransformarea antracenului în corpul animalelor de experienţă [1]:



Concluzii

Se poate reţine că antracenul pur şi un anumit număr de alchilderivaţi nu sînt consideraţi de literatura de specialitate ca hidrocarburi cancerigene. Cancerul pielii observat la cei ce lucrează cu antracen se presupune că se datoreşte contactului pielii cu hidrocarburile polinucleare condensate, care există ca impurităţi în uleiul brut de antracen (3,4-benzpiren, 1,2-5,6-dibenzantracen etc.).

În ceea ce priveşte concentraţia maximă admisibilă în aer, American Conference of Governmental Industrial Hygienists propune ca valoare aproximativă pentru antracen 0,1 mg/m³ aer, această valoare fiind stabilită pe baza determinărilor toxicologice şi prin analogie cu hidrocarburile pentru care s-au stabilit, deja, dozele admisibile.

* Institutul de igienă — Cluj; Institutul de cercetări chimice — Bucureşti.

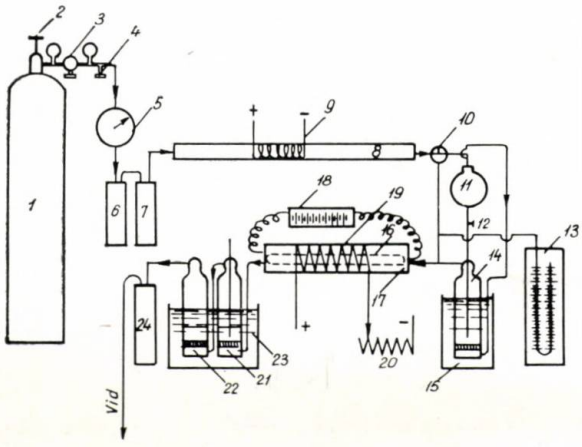


Fig. 1. Schema instalaţiei de desorbţie:

1 — recipient cu azot; *2* — venit principal; *3* — reductor de presiune; *4* — ventil-ac; *5* — debitmetru; *6* — vas spălător pirogalol; *7* — vas spălător acid sulfuric; *8* — tub cu cupru metalic; *9* — rezistenţă de încălzire; *10* — robinet cu trei căi; *11* — rezervor de benzen; *12* — clemă; *13* — manometru; *14* — generator de vapori benzen; *15* — baie de încălzire; *16* — absorber cu cărbune activ; *17* — cuptor tubular; *18* — termocuplu cu milivoltmetru; *19* — rezistenţă de încălzire; *20* — rezistenţă variabilă; *21* — scruber captare; *22* — scruber captare; *23* — baie de răcire; *24* — manostat.

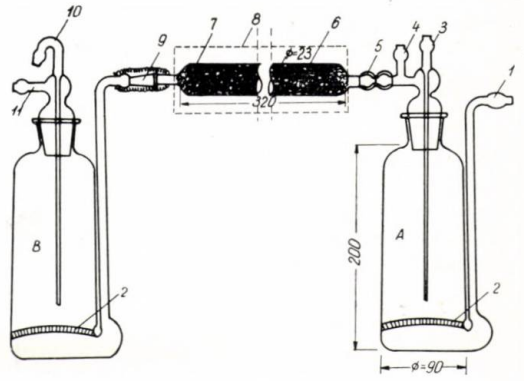


Fig. 2. Instalaţia de desorbţie (partea centrală):

1 — ştuţ intrare azot; *2* — plăcuţă poroasă (frită); *3* — ştuţ alimentare cu benzen; *4* — ştut intrare azot; *5* — racord elastic cauciuc; *6* — adsorber cu cărbune activ; *7* — vată de sticlă; *8* — cuptor tubular; *9* — şlif normal; *10* — ştuţ pentru sifonare; *11* — ştuţ ieşire azot. *A* — Generator vapori benzen; *B* — barbotor (scruber) captare. *Notă:* Dimensiunile sînt în mm.

Doza-limită pentru o zi de muncă nu a fost încă stabilită.

Metodologia determinării antracenului în aer

1. Recoltarea probelor. La recoltarea probelor de aer s-au avut în vedere următoarele criterii:

— specrficul fabricaţiei negrului de fum;

— alegerea locurilor de muncă care sînt cel mai expuse la antracen;

— amplasarea dispozitivelor de recoltat în puncte de recoltare reprezentative.

Recoltarea probelor s-a făcut prin aspiraţia şi adsorbţia pe cărbune activ a unor volume determinate de aer Autorii au preferat cărbunele activ în locul silicagelului, deoarece cărbunii activi absorb foarte greu vaporii de apă, care ar fi fost nedoriţi în cazul recoltărilor în aer liber a aerosolilor de ulei de antracen. De asemenea, s-a ţinut seamă că adsorbţia cărbunelui activ creşte cu greutatea moleculară şi cu punctul de fierbere al adsorbatului [4]. Antracenul, avînd masă moleculară mare (178,22) şi p.f. = 341°C, devine apt pentru adsorbţia pe cărbune activ.

Adsorberele (avînd toate forma şi dimensiunile din fig. 2) au fost confecţionate din sticlă termorezistentă (Rasotherm) şi umplute cu cîte 60 g cărbune activ brichetat (feingekörnt) produs de firma VEB Laborchemie-Apolda.

Activitatea dinamică (eficacitatea) a cărbunelui activ a fost determinată în prealabil. Înainte de recoltare, adsorberele au fost condiţionate prin încălzire în cuptor tubular la 120°C, sub curent de azot. Pentru recoltare, care s-a făcut cu o viteză de 2 l/min, au fost folosite cîte două adsorbere legate în serie. Instalaţia de recoltare a mai cuprins un contor pentru măsurarea volumului de aer aspirat şi o sursă de aspiraţie (pompă de vid cu ventil de aer fals, reglabil).

Întrucît procesul de fabricaţie a negrului de fum este un proces continuu, şi recoltarea a fost continuă, cuprinzînd cel puţin patru schimburi de producţie (4×6 ore = 24 ore), iar în unele puncte de recoltare — unde concentraţiile de antracen sînt mai mici — durata de recoltare a ajuns pînă la 60—80 ore.

2. Desorbţia. Desorbţia antracenului s-a făcut într-o instalaţie reprezentată în figura 1. Desorbţia fiind influenţată de aceiaşi parametri care condiţionează adsorbţia, viteza de desorbţie a fost menţinută sub 2 l/min.

Desorbţia s-a realizat prin metoda directă (trecerea unui fluid prin masa cărbunelui activ), urmată de o desorbţie indirectă (ridicarea temperaturii cărbunelui activ).

Fluidul folosit pentru desorbţie a fost benzenul sub formă de vapori generaţi de vasul *14*, după care antrenarea hidrocarburilor polinucleare desorbite prin ridicarea temperaturii a continuat cu azot

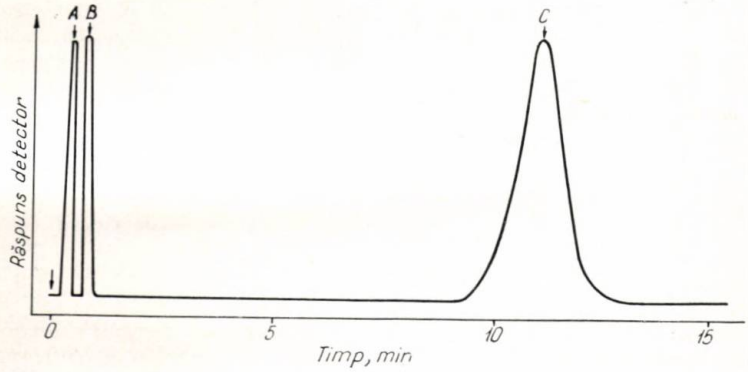


Fig. 3. Cromatograma antracenului pur:

A — solvent (benzen); *B* — naftalen; *C* — antracen.

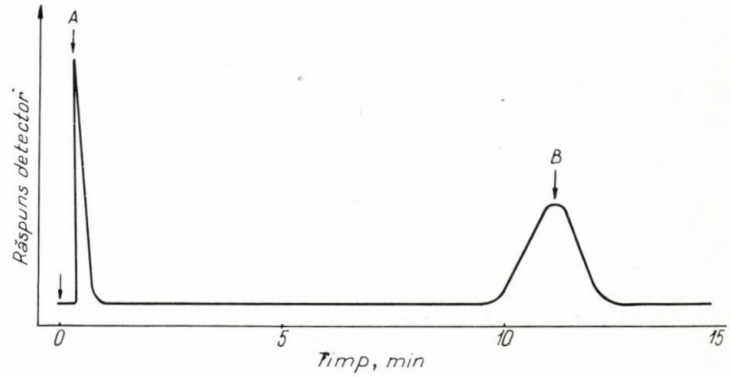


Fig. 4: *A* — solvent (benzen); *B* — antracen.

liber de oxigen. În acest scop, azotul a fost purificat în două etape (spălare în pirogalol alcalin, apoi trecut pe strujitură de cupru metalic înroşit la circa 700°C). Aceste măsuri au fost luate pentru a se preîntîmpina oxidarea antracenului la antrachinonă şi pentru evitarea unor eventuale explozii.

Azotul purificat a fost lăsat să treacă prin intermediul unui robinet cu trei căi *10* spre generatorul de vapori de benzen *14*. Vaporii de benzen antrenaţi de azot au fost trecuţi în adsorberul *16*, situat în cuptorul tubular *17*, după care produsele de desorbţie au fost captate în benzen pur, în scruberele *21*, *22*. Desorbţia fiecărui tub (adsorber) a durat în total 30 min, lucrîndu-se după următorul regim: 2 min spălarea instalaţiei cu azot, 10 min desorbţia cu vapori de benzen, iar în continuare curentul de azot, s-a trecut pe cale directă (s-a oprit fierberea benzenului) şi cuptorul tubular a fost adus la 350°C. În felul acesta s-a continuat desorbţia încă 18 min.

Pentru a uşura desorbţia s-a lucrat la o depresiune de 50 mm col. H_2O. Un manostat *24* a asigurat această depresiune constantă, iar un manometru *13* a permis urmărirea ei.

Scruberele adaptate în instalaţie sînt de tipul Jena-Therm 101 Gl. Cuptorul tubular folosit de autori este de o construcţie originală (fig. 7, 8, 9). Este simplu, uşor şi comod de fixat pe orice stativ, în orice poziţie, prin intermediul unei mufe.

3. Pregătirea probelor pentru analiză. După fiecare desorbţie, conţinutul scruberelor *21* şi *22* (fig. 1) a fost adus cantitativ (împreună cu antracenul sublimat) pe porţiunea rece a şlifului *9* (fig. 2) într-un balon de distilare Würtz şi concentrat pe baie de apă pînă la un volum de sub 10 ml. Apoi, concentratul a fost trecut în flacon cotat şi completat cu solvent pînă la 10 ml.

4. Analiza. Metoda analitică aplicată a fost gaz-cromatografia cu developare prin eluare (cromatografie de repartiţie gaz-lichid). Condiţiile de lucru elaborate special pentru antracen sînt originale. S-a utilizat aparatul de cromatografiere Carlo Erba tip AID/f. Sistemul de detecţie a fost cu ionizare de flacără.

Pentru separare s-a întrebuinţat o coloană de aluminiu cu lungimea de 0,5 m şi cu diametrul interior de 4 mm. Umplutura coloanei a fost formată din celit 30—60 mesh, pe care s-a aplicat ca fază staţionară succinat de etilenglicol în proporţie de 20% (în greutate). Succinatul, după cîntărire, a fost dizolvat în exces de eter etilic şi apoi s-a amestecat cu suportul (celitul) pînă la îndepărtarea completă a solventului (eter). Coloana a fost umplută cu materialul de separat prin tasări repetate.

Temperatura coloanei a fost de 180°C, iar temperatura vaporizatorului 380°C.

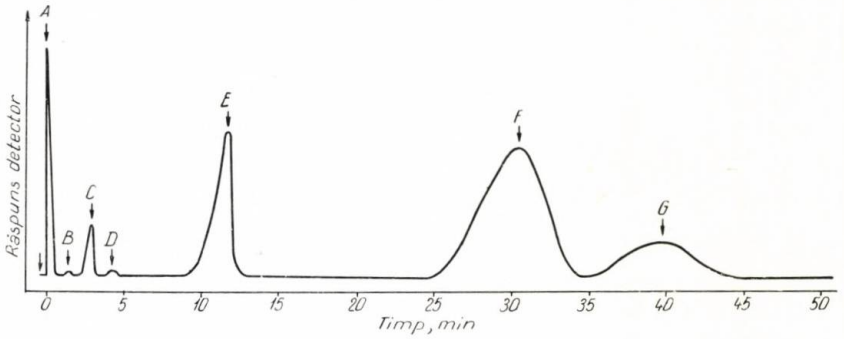


Fig. 5: *E* — antracen.

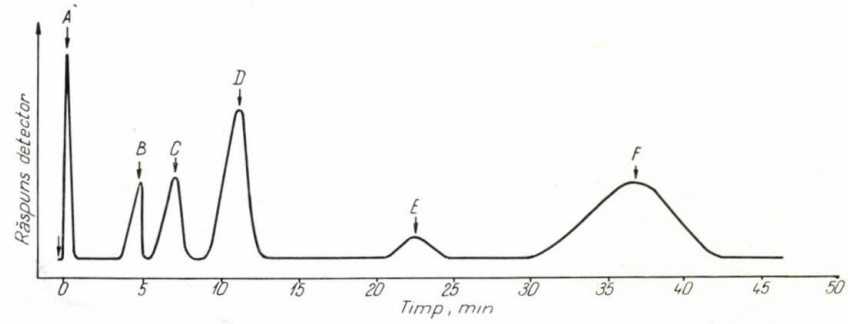


Fig. 6: *D* — antracen.

Ca gaz purtător s-a utilizat azotul cu un debit de 40 ml/min, iar ca gaze auxiliare, hidrogenul şi aerul.

În aceste condiţii de lucru s-a obţinut o separare foarte bună, într-un timp de eluţie convenabil (aproximativ 13 min) şi cu vîrfuri ascuţite şi simetrice (curba soluţiei-etalon, fig. 3).

În continuare s-au introdus probele de analizat. Cantităţile măsurate volumetric au fost introduse în aparat cu o microseringă Agla (cu şurub micrometric). Cantitatea de probă introdusă a variat între 0,01 şi 0,02 ml.

După cum se vede din cromatogramele obţinute (fig. 4, 5 şi 6), probele, pe lîngă antracen (fenantren), mai conţin compo-

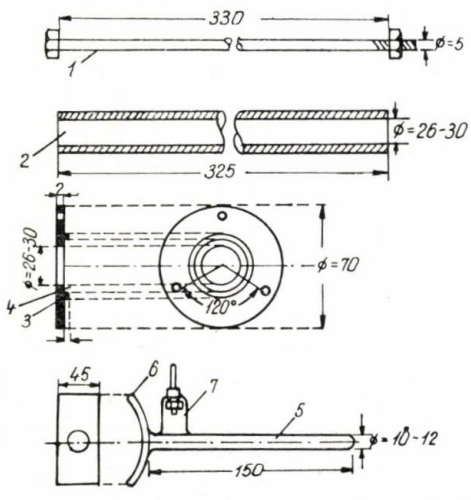


Fig. 7. Cuptor tubular (detalii):
1 — tija filetată (3 buc.); *2* — tub refractar (4 buc.); *3* — şaibă (2 buc.); *4* — locaş pentru tubul refractar; *5* — tija de fixare a cuptorului (4 buc.); *6* — placă 4—5 mm (sudată); *7* — bloc cu borne (sudat).
Notă: Dimensiunile sînt în mm. Izolaţia termică este făcută cu funie de azbest.

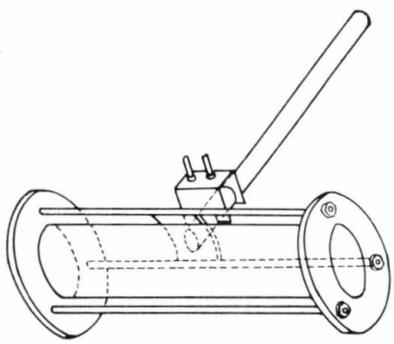


Fig. 8. Cuptor tubular (schelet).

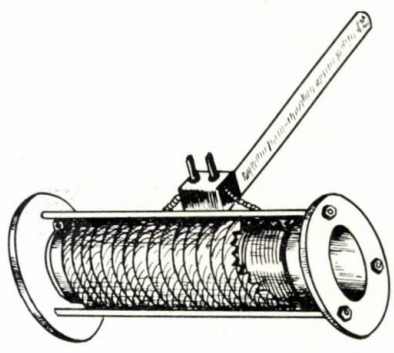


Fig. 9. Cuptor tubular (forma finală).

Tabela 1

Nr. probei	Locul de muncă	Faza tehnologică	Natura toxicului	Concentrația, mg/m³	Timpul de expunere în 24 ore, h	Toxic inhalat în 6 ore, mg
1	Între hala de carburare și tambure	Carburare	Fenantren și antracen	1,65	6	7,01
2	Rampa de vagoane	Descărcare	Fenantren și antracen	1,25	6	5,31
3	Hala de carburare	Carburare	Antracen	2,11	6	8,97

Notă: 1. Acestea sînt concentrațiile reprezentative pentru sezonul cel mai expus la antracen (sezonul cald).
2. În calculul toxicului inhalat s-a considerat că un om adult inspiră, în medie, 17 m³/24 h.
3. O parte din cantitatea inhalată este evacuată prin expirație.

nente mai ușoare și mai grele decît acesta, probabil hidrocarburi polinucleare, condensate superioare, neidentificate de autori.

Gradul de expunere la antracen

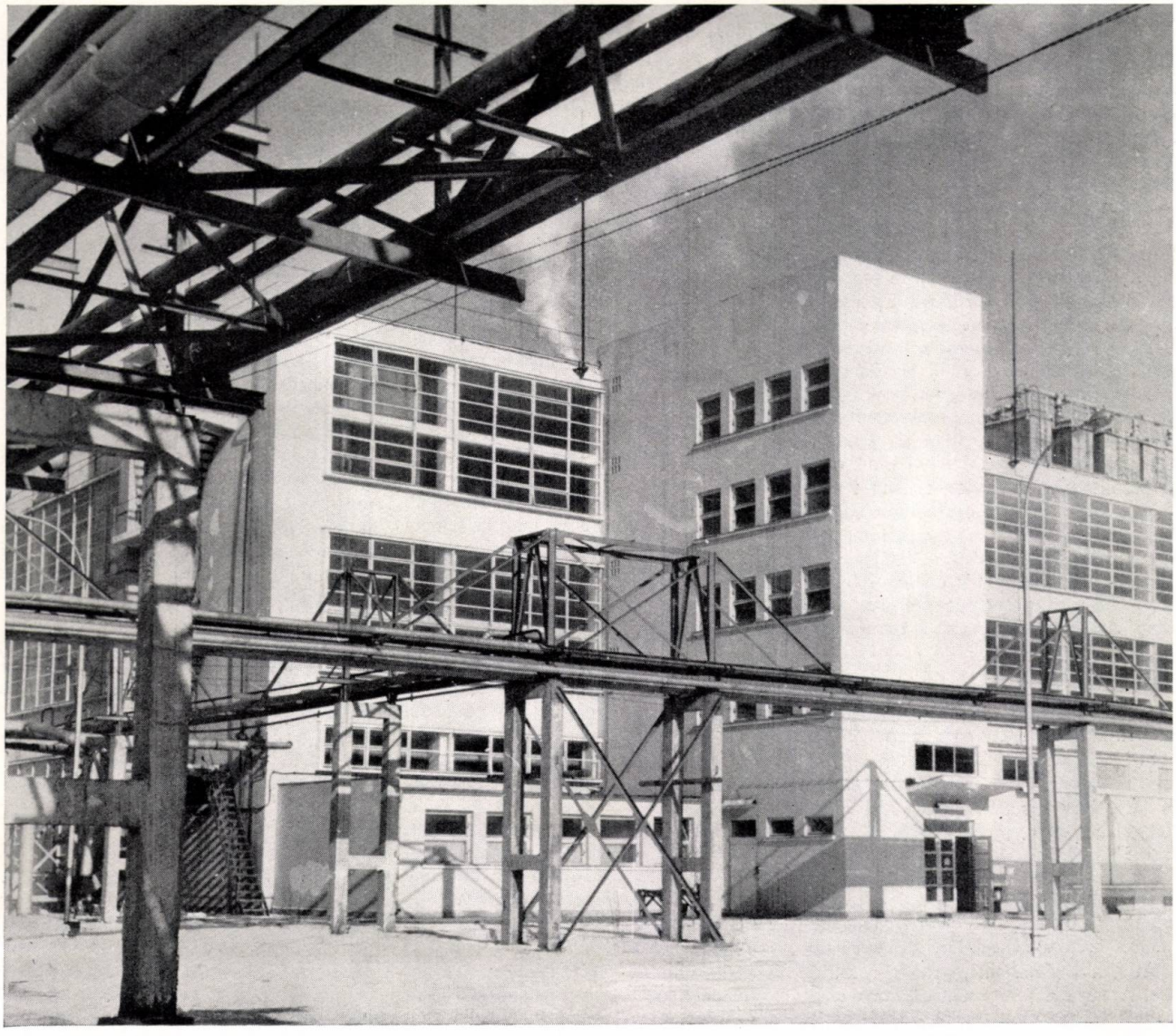
Față de rezultatele analitice obținute și ținînd cont de volumul de aer recoltat, se poate conchide că gradul de expunere al celor ce lucrează la negru de fum (tambur) la acțiunea antracenului, reprezentat pe locuri de muncă, timp de expunere și concentrații în toxic, este arătat în tabela 1.

Lucrarea a fost comunicată la 19 noiembrie 1964 în cadrul Filialei USSM-Cluj.

Bibliografie

1. Gerarde, W. H. Toxicology and Biochemistry of Aromatic Hydrocarbons, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1960.
2. Lazarev, M. V. Substanțe nocive în industrie. I. Substanțe organice, Gozhimizdat, Leningrad, 1963.
3. Neniţescu, C. D. Tratat elementar de chimie organică. I, Editura tehnică, București, 1960.
4. Robovici, C. Cărbunii activi, Editura tehnică, București, 1959.
5. Singliar, M. Practica cromatografiei de gaze. Editura tehnică, București, 1963.

Uzina de produse sodice—Govora.



SCURTE COMUNICARI

G. Gruder: **Metodă pentru îndepărtarea ionilor de titan şi aluminiu din soluţiile alcoolice provenite de la polimerizare**

Soluţiile reziduale acide rămase după separarea unor polimeri conţin pînă la 40% alcool etilic; *p*H-ul acestor soluţii este de obicei cuprins între 1 şi 2. Soluţiile provenite de la spălarea polimerului prezintă un conţinut asemănător de alcool la un *p*H = 4—5.

Dat fiind conţinutul ridicat de alcool etilic în ambele tipuri de soluţii, se impune recuperarea acestuia. Datorită folosirii în procesul de polimerizare a unor catalizatori care conţin ioni metalici (de obicei catalizatori pe bază de aluminiu şi titan), ionii acestor metale apar atît în soluţiile reziduale de la polimerizare cît şi în soluţiile de spălare. Prezenţa acestor ioni creează dificultăţi în procesul de recuperare prin distilarea alcoolului etilic din soluţii, deoarece soluţiile supuse distilării se tulbură intens la încălzire în urma hidrolizei aluminiului şi titanului, urmată de formarea unor geluri persistente.

Datorită celor arătate, s-a pus problema îndepărtării ionilor de titan şi aluminiu din soluţiile alcoolice, într-un mod care să permită separarea lor practic totală şi obţinerea concomitentă a unor soluţii alcoolice în care să nu se formeze precipitate şi geluri care împiedică desfăşurarea normală a procesului de distilare. Încercările au avut drept scop găsirea unei soluţii cît mai simple, rapide şi economice.

Partea experimentală

În lucrări s-au folosit soluţiile provenite de la separarea polimerului, avînd un conţinut de circa 40% alcool etilic, circa 1% Ti, circa 1% Al, la un *p*H = 1—2 (care se datoreşte prezenţei HCl) şi soluţii de la spălarea polimerului, avînd circa 40% alcool etilic, pînă la 0,5% Ti, pînă la 0,5% Al, *p*H = 4—5.

Încercările de a separa direct titanul şi aluminiul din ambele tipuri de soluţii sub formă de hidroxizi prin alcalinizare au dat rezultate negative, deoarece se obţin geluri persistente, practic nefiltrabile. Aceasta a determinat căutarea unei metode de separare a celor două metale sub formă de precipitare uşor filtrabile.

În acest scop, în soluţiile alcoolice acide s-au adăugat cantităţi variabile de diatomită, iar după aceasta s-a efectuat precipitarea ionilor de Ti şi Al ca hidroxizi. Se ştie că diatomita este formată din bioxid de siliciu poros cu o mare capacitate de adsorbţie superficială. Efectuînd precipitarea sub agitare în prezenţă de diatomită, precipitatele formate sînt reţinute pe suprafaţa poroasă a particulelor de diatomită, şi după oprirea agitării se depun repede, soluţia rămînînd limpede. Sedimentul obţinut, format din diatomită şi hidroxizi de aluminiu şi titan, filtrează cu uşurinţă.

S-au stabilit:

— *p*H-ul *de lucru*. Soluţiile din care se face separarea ionilor de Ti şi Al au avut iniţial un *p*H acid. Precipitarea cu formarea hidroxizilor respectivi s-a efectuat prin adăugare de NaOH, NH_4OH, Na_2CO_3, urmărindu-se *p*H-ul de precipitare. S-a stabilit că precipitarea este practic totală la *p*H = 8; depăşirea acestei valori a *p*H-ului atrage după sine redizolvarea hidroxidului de aluminiu, cu formare de aluminaţi, solubili în mediu alcalin.

— *Temperatura*. Rezultate optime s-au obţinut efectuînd precipitarea la temperaturi de circa 40°C, cînd se obţin precipitate bine adsorbite la suprafaţa particulelor de diatomită. Mărirea temperaturii de lucru nu este recomandabilă din următoarele motive: duce la pierderi de alcool din soluţie prin volatilizare; favorizează trecerea hidroxidului de titan în forma H_2TiO_3, compus greu solubil în acizi minerali (solubilitatea precipitatelor prezintă importanţă pentru etapa ulterioară de regenerare a diatomitei).

— *Agentul de precipitare*. S-au făcut încercări folosind NaOH, NH_4OH, Na_2CO_3 sub formă de soluţie (s-au folosit soluţii de 15—25%, fără a se constata diferenţe datorită variaţiei de concentraţie a soluţiilor alcaline). Adăugarea soluţiei de precipitare s-a făcut în jet continuu, sub agitare timp de circa 1—2 min.

În toate cazurile s-au obţinut rezultate asemănătoare.

— *Durata precipitării*. Precipitarea s-a făcut sub agitare în soluţii încălzite la 40°C, în care s-a introdus în prealabil diatomită pulverulentă. După circa 10 min, precipitarea este terminată.

— *Agentul adsorbant*. Iniţial s-a folosit diatomită de import tip « Hyflo Supercel», care s-a înlocuit ulterior cu diatomite indigene, deferizate, preparate la ICECHIM. Rezultatele au fost similare. Cantitatea de diatomită suficientă pentru a asigura reţinerea totală a hidroxizilor este de 10 g diatomită pentru fiecare 1% ion metalic (Ti + Al) aflat în soluţie.

— *Decantarea şi filtrarea precipitatului*. Decantarea este foarte netă şi destul de rapidă. În cazul soluţiilor de la polimerizare, după 30 min volumul precipitatului reprezintă circa 25% din volumul total al soluţiei. În cazul soluţiilor de spălare, volumul precipitatului este de 10—15%. Filtrarea nu prezintă dificultăţi; 1 l soluţie cu precipitat filtrează pe hîrtie bandă albastră, la trompa de apă, în timp de 5—10 min.

— *Regenerarea diatomitei*. Precipitatul de hidroxizi înglobaţi pe diatomită se tratează cu o soluţie de 10% HCl, la 60°C, timp de 30 min. După dizolvarea precipitatelor, diatomita se separă prin filtrare, se spală cu apă pînă la reacţie neutră şi se usucă. Diatomita regenerată poate fi folosită de 3—4 ori, fără a se constata o slăbire considerabilă a activităţii.

— *Rezultate finale*. Soluţiile provenite de la polimerizare, precum şi cele de la spălarea polimerului, tratate conform modului de lucru arătat, au fost distilate pentru a se recupera alcoolul etilic. Distilarea a decurs normal, fără formare de precipitate în blaz sau alte impedimente.

Concluzii

Metoda de lucru propusă, bazată pe adsorbţia hidroxizilor gelificabili ai unor metale pe diatomită, permite obţinerea unor soluţii purificate, libere de ionii metalelor respective. Metoda poate fi extinsă şi asupra altor impurităţi metalice, care precipită în soluţii alcaline.

R. Vasiliev, I. Chialda şi Gr. Anastasescu: **Dozarea lidocainei în mediu neapos în prezenţa galbenului metanil**

Pentru dozarea lidocainei (2-dietilamino-2′,6′-acetoxilididă), cunoscută şi sub denumirile: lignocaină, xilină, xilocaină, se cunosc studii efectuate în diferite medii de titrare, în prezenţa indicatorului metiloranj, cu o soluţie titrată de acid *p*-toluen-sulfonic (H. Sakurai, Y. Sahashi, Ann. Rep. Takamine lab., **8,** 1956, p. 127—132). Metoda cea mai folosită

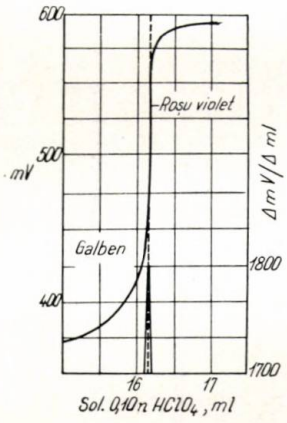


Fig 1. Dozarea lidocainei.

este, însă, în mediu de acid acetic în prezenţa cristal violetului (oficializată în diferite farmacopei), deşi asupra acestui indicator există obiecţii întemeiate (Reiss, R.Z. Anal. Chem., **167,** 1959, p. 16—27, Feltkampf F., Deutsch. Apot. Ztg., **8,** 1961, p. 209).

acid acetic glacial) — şi se titrează cu o soluţie 0,10 *n* de acid percloric în dioxan, folosind 5—6 picături soluţie indicator galben metanil (0,05% în anhidridă acetică). Viraj: de la galben la roşu-violet.

1 ml soluţie acid percloric 0,1 *n* = = 0,02344 g $C_{14}H_{22}N_2O$ sau 0,02888 g $C_{14}H_{22}N_2O \cdot HCl \cdot H_2O$.

În cazul soluţiilor injectabile, se evaporă la 70°C un volum de soluţie corespunzător la 0,40—0,50 g clorhidrat de lidocainăă. Reziduul se extrage de 4—5 ori cu cîte 5 ml cloroform, filtrînd într-un flacon de titrare, după care se procedează

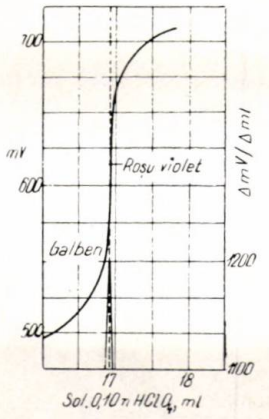


Fig. 2. Dozarea clorhidratului de lidocainăă.

aşa cum s-a arătat. Rezultatele obţinute sînt înscrise în tabela 1.

În locul galbenului metanil se obţin rezultate bune şi cu roşu de metil soluţie 0,10% în cloroform.

Verificarea metodei s-a făcut prin dozare potenţiometrică (electrozi de platină şi

Tabela 1

Nr. crt.	Denumirea produsului	Conţinutul declarat	Găsit ($A = M \pm t_\alpha S_M$) pentru: $n = 12$; $\alpha = 0,95$
1	Lidocainăă (bază) $C_{14}H_{22}N_2O$	min. 99,5%	99,85 ± 0,05%
2	Lidocainăă (clorhidrat) $C_{14}H_{22}N_2O.HCl.H_2O$	min. 99,5%	99,86 ± 0,06%
3	Soluţie injectabilă 1% $C_{14}H_{22}N_2O.HCl.H_2O$	0,95—1,05 g/100 ml	1,008 ± 0,013 g/100 ml

În studii anterioare, autorii au arătat că galbenul metanil este un indicator ce poate fi folosit în diferite medii de titrare, permiţînd astfel alegerea acestor medii, dependent de protofilia bazei titrabile (Rev. Chim., **11,** nr. 6, 1960, p. 347; Rev. Chim., **14,** nr. 5, 1963, p. 302; Rev. Chim., **14,** nr. 6, 1963, p. 353; Rev. Chim., **14,** nr. 9, 1963, p. 533. Farmacia, **XI,** nr. 7, 1963, p. 393. Die Pharmazie, **18,** nr. 11, 1963, p. 746). Pe baza acestor studii, s-a stabilit o metodă avantajoasă de dozare a lidocainei (bază, clorhidrat) ca atare, precum şi din soluţii injectabile.

Partea experimentală

Se cîntăresc exact 1—1,5 mval de substanţă, se dizolvă în 20 ml cloroform — în cazul clorhidratului, se mai adaugă 5 ml soluţie acetat de mercur (5% în

calomel saturat) cu observarea concomitentă a virajului indicatorului. Din figurile 1 şi 2 rezultă că incrimentul maxim al diferenţialei curbei de titrare potenţiometrice este cuprins în intervalul de viraj al indicatorului, ceea ce confirmă justeţea condiţiilor de lucru.

Păstrarea soluţiilor titrate de acid percloric în dioxan nu necesită precauţii deosebite. O eventuală coloraţie galbenă (datorită unor sorturi impure de dioxan) nu afectează sensibil rezultatul determinărilor.

Metoda stabilită este precisă, simplă şi este propusă a fi oficializată în viitoarea ediţie a Farmacopeei romîne.

Institutul pentru controlul de stat al medicamentelor şi cercetări farmaceutice

L. Murea şi F. V. Stoicescu: **Dozarea izomerului γ-HCH din antioxin supozitoare**

Antioxin este un produs sub formă de supozitoare pentru copii. Produsul se prezintă sub două concentraţii, avînd următoarele formule:

I

Izomer γ-HCH 0,0015 g
Talc 0,0995 g
Butir cacao pentru un supozitor 0,9000 g

II

Izomer γ-HCH 0,0005 g
Talc 0,0995 g
Butir cacao pentru un supozitor 0,9000 g

HCH industrial este un amestec de mai mulţi izomeri, dintre care numai cinci au fost izolaţi şi studiaţi α, β, γ, δ, ε [1]. Proprietăţile insecticide puternice ale produsului industrial se datoresc izomerului γ.

Literatura de specialitate indică, de asemenea, utilizarea gamexanului în distrugerea paraziţilor omului, cu precădere împotriva oxiurilor la copii[2,3].

Literatura de specialitate citează o serie de metode de dozare atît pentru izomerul pur, cît şi alături de ceilalţi izomeri, în produse insecticide, ca: metoda chimică, spectrofotometrică, cromatografică şi polarografică[4,5,6,7].

Metoda polarografică se bazează pe electroreducerea izomerului γ pe electrod picător de mercur. S-a constatat că rezultatele cele mai bune în sensul de a separa izomerul γ de masa grasă au fost obţinute folosind alcoolul absolut.

Experimentările s-au făcut pe o probă-martor de supozitoare, efectuate în laborator, conţinînd izomer γ (lindan) de la Fabrica de antibiotice-Iaşi, cît şi pe supozitoare fabricate de aceeaşi fabrică cu cele două concentraţii de izomer γ arătate. S-au făcut, de asemenea, experimentări în vederea stabilirii curbei polarografice pe o probă de izomer γ în alcool absolut, cît şi pe o probă de butir cacao în alcool absolut.

Tehnica de lucru (partea extractivă pentru supozitoare cu o concentraţie de 0,0015 g). Se cîntăresc 30 supozitoare preparate industrial şi se stabileşte greutatea medie. Se omogenizează şi se cîntăreşte exact o cantitate corespunzătoare la 10 supozitoare.

Prepararea probei-etalon. Se cîntăreşte la balanţa analitică exact 0,015 g izomer γ (o cantitate ce reprezintă conţinutul a 10 supozitoare în izomer γ), se adaugă 0,985 g talc, se omogenizează şi apoi se prepară masa pentru 10 supozitoare, adăugînd 9 g butir cacao. Atît proba cît şi etalonul se aduc cantitativ în cîte o capsulă de porţelan cu diametrul 12 cm, numerotate cu 1 şi 2. Se încălzesc pe baia de apă la 37—38°C numai pînă la topirea masei grase, şi apoi se tratează ambele probe cu cîte 10 ml alcool absolut. Se agită bine cu o baghetă de sticlă, se lasă să se răcească şi se filtrează soluţiile

Tabela 1

REZULTATE LA ANTIOXIN SUPOZITOARE
CONC. 0,0015 g

Nr. crt.	Cantitatea luată în lucru, g de supozitoare	Cantitatea găsită de izomer γ pe supozitor, raportat la greutatea medie
1	10	0,00144
2	10	0,00146
3	10	0,00142

Tabela 2

REZULTATE LA ANTIOXIN SUPOZITOARE
CONC. 0,0005 g

Nr. crt.	Cantitatea luată în lucru, g de supozitoare	Cantitatea găsită de izomer γ pe supozitor, raportat la greutatea medie
1	30	0,00046
2	30	0,00045
3	30	0,00043

alcoolice extractive prin cîte un filtru cu diametrul 6—7 cm, direct în două baloane cotate a 25 ml, numerotate cu 1 şi 2. Se repetă operaţia de extracţie pînă la completarea la semn a baloanelor cotate.

0,0005 g izomer γ, respectiv 30 g masă omogenizată.

Prepararea probei-etalon. Se cîntăreşte la balanţa analitică exact 0,015 g izomer γ (conţinutul a 30 supozitoare în izomer γ). Se adaugă 2,985 g talc, se

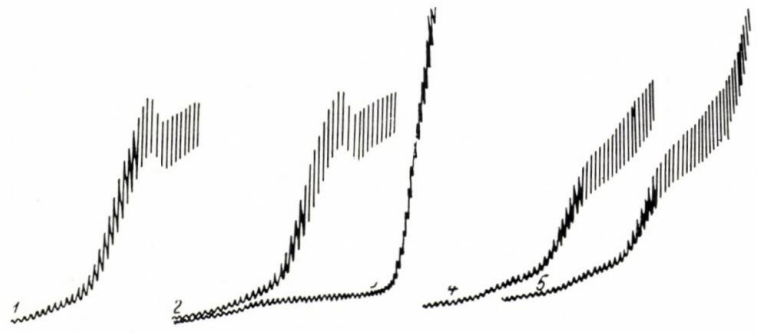


Fig. 1. Izomer γ:
1, 2 — etalon; *3* — fără izomer (soluţia de bază); *4, 5* — izomer extras.

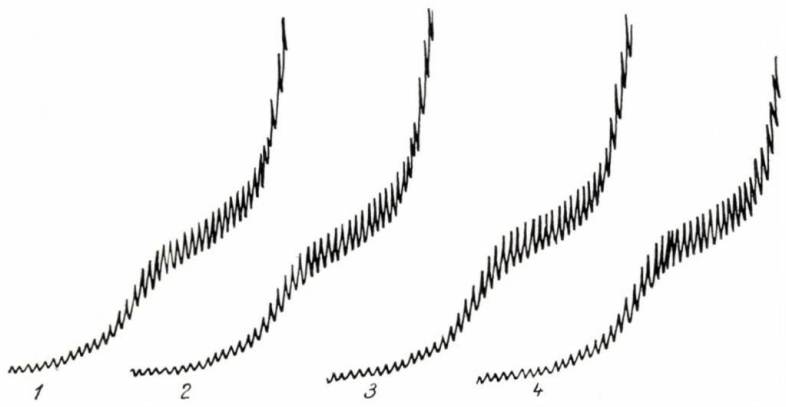


Fig. 2. Izomer γ:
1, 2 — probe supozitoare 0,0015; S = 1/100; *3,4* — martor.

Partea extractivă pentru supozitoarele cu concentraţia de 0,0005 g *preparate industrial.* Tehnica de lucru este aceeaşi ca în cazul supozitoarelor cu concentraţia de 0,0015 g, luînd însă în lucru o cantitate corespunzătoare la 30 supozitoare a omogenizează şi se prepară masa supozitoarelor, adăugînd 27 g butir cacao. Extracţia se efectuează folosind tehnica descrisă, aducînd soluţiile extractive în două baloane cotate a 25 ml, numerotate 1 şi 2.

Soluţiile alcoolice servesc pentru determinarea polarografică.

Reactivii necesari: soluţie de gelatină (0,5 g gelatină la 100 g apă); soluţie iodură de potasiu (0,5 g iodură de potasiu se dizolvă în 1 ml apă şi se completează cu alcool absolut la 5 ml); soluţie saturată de iodură de tetrametilamoniu (0,5 iodură de tetrametilamoniu şi 1 ml apă); se completează cu alcool absolut la 5 ml, se agită, se lasă să sedimenteze, se decantează.

Tehnica de lucru. În celula de electroliză se pipetează 2,5 ml din soluţia alcoolică extractivă obţinută din supozitoarele preparate industrial, se adaugă două picături de soluţie de gelatină 0,5 ml soluţie de iodură de potasiu şi 0,5 ml soluţie de iodură de tetrametilamoniu. Se completează cu alcool absolut pînă la 5 ml, se agită un minut. Se lasă să stea 2 min, se barbotează azot 10 min şi se polarografiază la tensiunea de 0,4—1,7 V, la sensibilitatea potrivită (s-a lucrat la sensibilitatea 1/100 la micropolarograf M 103). În acelaşi mod se tratează şi soluţia alcoolică extractivă obţinută cu proba-martor. Calculul se face după metoda comparativă, folosind formula următoare:

$$X = \frac{h_x}{h_e} \cdot \frac{a}{g} \cdot M$$

n care:

X este cantitatea izomerului γ pe supozitor şi raportat la greutatea medie;
h_x — înălţimea treptei polarografice a probei;
h_e — înălţimea treptei polarografice a etalonului;
a — concentraţia soluţiei-etalon;
M — greutatea medie;
g — cantitatea luată în lucru.

1. Lebeau, P., Janot, M. M. Traité de pharmacie chimique, IV, p. 1 853.
2. Glaser, B. Siècle Médical, 1944, p. 353.
3. Ciorănescu, E. Medicamente de sinteză p. 645.
4. *** C.A., 1959, 227 087.
5. *** Farm. S.U.A. ed. XVI, p. 84.
6. Harati, I. În: Rev. Chim., nr. 7, iul. 1956 p. 101—108.
7. *** C.A., 1957, 9 072 *d.*

Institutul pentru controlul de stat al medicamentelor şi cercetări farmaceutice.

invenţii

Colectiv: N. Petrescu şi L. Knall

Reactor pentru fabricarea acetilenei din hidrocarburi gazoase prin electrocracare în curent continuu

Invenţie nr. 47414

Pentru a îmbunătăţi condiţiile de lucru cu diversele hidrocarburi sau amestecuri de hidrocarburi gazoase în scopul obţinerii acetilenei, un colectiv de specialişti de la IPROCHIM a făcut anumite modificări actualului reactor care lucrează în curent continuu.

Fabricarea acetilenei prin electrocracare se realizează în prezent cu ajutorul unui reactor prin care hidrocarburile gazoase utilizate drept materie primă trec cu o viteză foarte mare. El se compune dintr-un corp central şi doi electrozi aşezaţi vertical între care se formează arcul electric, care se descarcă direct în gazele supuse reacţiei, pe o lungime de circa 1 m, şi furnizează energia termică necesară formării acetilenei.

Pentru realizarea fabricării acetilenei şi funcţionarea reactorului în condiţii optime este necesar să se poată modifica anumiţi parametri de lucru (liniile de energie a gazului în interiorul reactorului, viteza tangenţială şi de rotaţie a gazelor, lungimea arcului electric etc.), astfel încît să se asigure condiţiile necesare pentru fiecare caz, îndeosebi pentru situaţiile în care se modifică compoziţia sau cantitatea materiei prime disponibile.

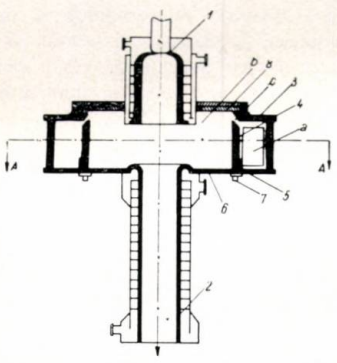
Reactorul cunoscut prezintă dezavantajul că nu permite să se lucreze în condiţii optime cu diverse hidrocarburi sau amestecuri de hidrocarburi gazoase, la diverse debite de gaze şi la diverse tensiuni şi puteri ale curentului electric.

De asemenea, un alt dezavantaj al reactorului cunoscut este că utilizează izolatoare electrice executate din porţelan special, greu de confecţionat şi care sînt casante.

Inovaţia, care face obiectul unui brevet romînesc, înregistrat şi în străinătate, înlătură aceste dezavantaje prin faptul că accesul gazelor supuse cracării în camera centrală a reactorului se face printr-o fantă circulară formată între capacul superior al reactorului şi o manta cilindrică cu muchie ascuţită deplasabilă pe verticală, într-un ghidaj amenajat în capacul inferior al reactorului, avînd ca efect modificarea liniilor de energie a gazului supus cracării.

Pentru reglarea vitezei tangenţiale şi de rotaţie a gazelor, se foloseşte un şuber dispus în ajutajul de intrare a gazelor. Pentru izolarea dintre electrodul superior şi capacul superior al reactorului se foloseşte un material izolator obişnuit, fără proprietăţi refractare, de exemplu pertinex, textolit etc.

În figura 1, care reprezintă o secţiune longitudinală, se poate vedea şi funcţionarea reactorului. Gazele folosite ca materie primă intră tangenţial într-o cameră



inelară a reactorului *a*, în care primesc o mişcare de rotaţie necesară centrării arcului electric. Din camera inelară a gazelor pătrund în partea centrală *b* a reactorului (pe care sînt fixaţi electrodul superior *1* şi electrodul inferior *2*, între care se descarcă arcul electric), printr-o fantă circulară *c* formată între capacul superior al reactorului şi o manta cilindrică cu muchie ascuţită *4*, deplasabilă pe verticală într-un ghidaj inelar *5* dispus în capacul inferior *6* al reactorului. Mărimea fantei circulare *c* se reglează prin deplasarea mantalei cilindrice *4* cu ajutorul a trei şuruburi de reglaj *7*, variaţia fantei avînd ca efect modificarea liniilor de curgere ale gazului supus cracării, astfel încît la fiecare compoziţie sau debit de gaze să corespundă un anumit regim de curgere.

Pentru realizarea izolaţiei electrice dintre electrodul superior *1* şi capacul superior *3* al corpului reactorului, se foloseşte un disc izolator *8* dintr-un material izolant obişnuit fără proprietăţi refractare, de exemplu pertinexul, textolitul etc.

Intrarea gazelor în camera inelară a reactorului *a* se face printr-un ajutaj *9*, de secţiune dreptunghiulară, prevăzut cu un şuber *10*, care permite reglarea secţiunii de intrare a gazelor, respectiv variaţia vitezei acestora la intrarea în reactor şi, drept urmare, variaţia vitezei de rotaţie a gazelor în interiorul reactorului. Pentru diverse debite de gaze sau diverse compoziţii de gaze există o viteză de rotaţie optimă în ceea ce priveşte stabilitatea arcului electric, coroziunea electrozilor, evitarea înfundării cu cărbune a electrodului inferior, tensiunea arcului electric optimă pentru instalaţia de redresare etc.

Din cele expuse rezultă că acest nou tip de reactor prezintă o serie de avantaje, şi anume:

— permite o funcţionare în condiţii optime de lucru, la variaţii ale materiei prime în ceea ce priveşte compoziţia şi debitele, precum şi adaptarea uşoară la performanţele optime ale instalaţiei de redresare;

— foloseşte plăci izolatoare necasante, din material izolator obişnuit, fără proprietăţi refractare.

Reactorul a fost realizat, funcţionînd în bune condiţii la Combinatul chimic-Borzeşti.

Colectiv: I. Moldovan

Metodă pentru obţinerea sărurilor de potasiu din minereuri complexe poliminerale

Invenţia 47729

Scopul procedeului elaborat, care face obiectul unei invenţii, este de a se obţine săruri de potasiu din minereuri complexe ce conţin potasiu în formă de poliminerale, fiind asociat cu săruri de magneziu. Aceste minereuri de tip polihalitic, cainitic, langbeinitic, şenitic, kizeritic sau hartsalz au un conţinut bogat şi în clorură de sodiu şi în materiale insolubile de natură argiloasă.

Din cauza solubilităţii reduse a unora dintre componenţii potasici complecşi, minereurile amintite nu permit valorificarea integrală a sărurilor de potasiu prin metodele de prelucrare obişnuite.

Prezenţa concomitentă a unei cantităţi mari de material argilos complică şi mai mult metodele de separare, făcînd ca randamentele de recuperare a potasiului prin dizolvare să fie reduse, iar pentru separarea prin flotaţie se impune o pregătire specială a minereurilor prin depresare-deşlămare.

Metodele actuale se bazează fie pe separarea materialului argilos prin metode fizice de îndepărtare, ca: decantarea, hidrociclonarea, separarea în medii dense sau flotarea cu depresarea în soluţii saturate în componenţii solubili, fie pe dizolvarea componenţilor solubili chiar în

prezența materialului argilos, care se găsește în cantitate mică.

Sărurile de magneziu solubilizate rămîn de obicei din procesul de separare sub forma unei soluții de $MgCl_2$, care reprezintă o soluție reziduală ce este utilizată în unele cazuri la fabricarea produșilor de magneziu; sulfatul de magneziu sub forma kizeritului, fiind insolubil parțial, se separă mai greu prin dizolvare, în unele cazuri separîndu-se de clorura de sodiu prin flotație. Existența sărurilor de magneziu în soluțiile de la dizolvare prezintă, însă, dezavantajul creării sistemelor policomponente care prezintă dificultăți la faza de cristalizare.

Se cunoaște, de asemenea, posibilitatea de descompunere a $MgSO_4$ prin calcinare cu cărbune sau gaze reducătoare, obținîndu-se MgO și gaze SO_2, precum și procedeele de tratare a langbeinitului cu cărbune sau metan pentru descompunerea $MgSO_4$ la MgO și SO_2, recuperîndu-se K_2SO_4 prin dizolvare.

Pentru a înlătura dezavantajele arătate colectivul de cercetători de la ICECHIM a elaborat o metodă originală care face obiectul unui brevet de invenție romînesc înregistrat și în străinătate.

Conform acestei invenții, minereurile potasice cu conținut de magneziu cu mai mulți componenți mineralogici, care conțin și cantități de materiale argiloase, se calcinează cu adaos de oxid de calciu în cantitate corespunzătoare conversiei sulfatului de magneziu în sulfat de calciu, la o temperatură de minimum 400°C, sau se calcinează minereul polimineral, cu adaos de circa 10—20% steril recirculat și minimum 1,5% cocs, la o temperatură de minimum 700°C.

În acest fel, se separă componenții polimineralii în componenți unitari cu schimbarea structurii materialelor argiloase care se pot filtra cu ușurință, și $MgSO_4$ solubil trece în MgO insolubil, care rămîne în reziduul de la solubilizarea sărurilor de potasiu și sodiu, soluțiile rezultate fiind prelucrate prin metode cunoscute.

Metoda descrisă prezintă o serie de avantaje, și anume:

— permite prelucrarea minereului de potasiu polimineral de diferite compoziții și cu conținuturi variabile în săruri de potasiu și insolubil, fiind practic aplicabilă la toate minereurile brute, inclusiv la cele care se consideră greu prelucrabile;

— prin procesul de calcinare se permite trecerea sterilului argilos în forme ușor filtrabile, înlocuind astfel operațiile dificile de separare a sterilului prin metode de deșlămuire sau depresare, care au eficacitate redusă, constituind totodată o sursă de pierderi de potasiu inerente;

— permite separarea totală a compușilor de magneziu, obținînd o soluție cu un număr mai redus de componenți (fără calciu și magneziu), a cărei prelucrare ulterioară este mult ușurată;

— permite recuperarea potasiului în proporție de minimum 90%.

Cronică

125 de ani de la nașterea fizicianului german Ernst Abbe

La 23 ianuarie 1840 s-a născut la Eisenach profesorul Ernst A b b e, remarcabil fizician și optician, unul dintre promotorii dezvoltării industriei de aparate optice Zeiss Jena.

În 1866, în calitate de colaborator științific al uzinei Carl Zeiss, el se ocupă de punerea la punct a fabricării microscoapelor de precizie. Împreună cu dr. Otto S c h o t t, prof. A b b e a elaborat sticlele optice speciale (cu litiu, fosfor și bor), care au făcut faima microscoapelor Zeiss, cu ajutorul cărora s-au realizat importante cercetări în fizică, astronomie, mineralogie, biologie și medicină.

Prin fundamentarea și dezvoltarea teoriei asupra imaginii microscopice, a opticii geometrice, a traiectoriei luminii și prin crearea noilor aparate de tipul spectrometrului, refractometrului, comparatorului optic etc., prof. A b b e a pus bazele opticii moderne.

Pentru cinstirea memoriei eminentului om de știință german, fundația Carl Zeiss, în colaborare cu Universitatea din Jena și cu uzinele Veb Carl Zeiss și Veb Glaswerk Schott din Jena au organizat o săptămînă festivă în ianuarie 1965. La manifestările culturale și științifice, care au avut loc cu acest prilej, au participat numeroși savanți de peste hotare.

Protecția anticorosivă în domeniul navelor

În zilele de 23 și 24 noiembrie 1964 a avut loc consfătuirea «Protecția anticorosivă în domeniul navelor» organizată de comitetul de întreprindere «Color», comisia de ingineri și tehnicieni și Laboratorul central coloristic de lacuri și vopseluri.

Au participat tovarăși reprezentînd CNIT, din Ministerul Industriei Petrolului și Chimiei, Șantierele navale — Constanța, Galați, Uzinele mecanice — T. Severin, IPCE, ICEM, IPCM, «Policolor» — Galați, «Azur» — Timișoara, «Transilvania» — Oradea, Centrul de documentare al MIPC, CLSOB, Casa tehnică, Color și LCCLC.

S-au prezentat următoarele comunicări:

— Eficacitatea protecției antivegetative a operei vii a navelor maritime, în urma experimentărilor practice — H. B a s u l l a.

— Eficacitatea protecției anticorosive a operei vii a navelor maritime, în urma experimentărilor practice — O. L e c k e r.

— Protecția antivegetativă prin vopsire a navelor maritime — I. P i t i ș.

— Probleme legate de protecția anticorosivă a operei moarte a navelor și a suprastructurii — C. R o d a n.

— Modul de organizare și experimentare practică a vopselelor de protecție antivegetativă și anticorosivă produse în țară și rezultatele obținute în comparație cu vopselele din import — I. I e n e ș e l.

— Încercări comparative de rezistență a diferiți peliculogeni în microclimat maritim — L. S t r a t.

100 de ani de la stabilirea formulei benzenului

Cu ocazia jubileului a 100 de ani de la stabilirea formulei benzenului de către K é k u l é, Societatea chimiștilor germani organizează sărbătorirea acestei aniversări printr-o ședință festivă care va avea loc la 15 septembrie 1965, la Bonn.

În cadrul acestei festivități vor prezenta următoarele conferințe:

— Prof. dr. W i z i n g e r - A u s t (Universitatea din Basel, Elveția): «August Kékulé, viața și opera — cunoștințe și probleme în jurul unei viziuni chimice».

— Prof. dr. C. W u r s t e r (Badische Anilin- und Soda- Fabrik, Ludwigshafen Rhein, R. F. Germană): «Însemnătatea actuală a chimiei benzenului».

— Prof. dr. G. W i t t i g (Universitatea din Heidelberg, R. F. Germană): «Dihidrobenzenul».

— Prof. dr. E. H e i l b r o n n e r (Politehnica din Zürich, Elveția): «Dezvoltarea teoriei sistemelor aromatice».

Sesiunea anuală a Institutului de cercetări nucleare

Între 11 și 20 ianuarie 1965 a avut loc la Dubna sesiunea anuală a comitetului reprezentanților guvernelor țărilor membre ale Institutului unificat de cercetări nucleare.

La lucrările sesiunii au luat parte reprezentanți ai R. P. Bulgare, R. S. Cehoslovace, R. P. Chineze, R. P. D. Coreene, R. D. Germane, R. P. Mongole, R. P. Polone, R.P. Romîne, R.P. Ungare, Uniunii Sovietice și R. D. Vietnam.

După raportul acad. Dmitri B l o h i n ț e v, directorul institutului unificat, au avut loc referate pe secții privind realizările oamenilor de știință din țările socialiste care lucrează la Dubna la rezolvarea problemelor folosirii energiei atomice în scopuri pașnice.

M. V. Lomonosov (1711—1765)

La 11 aprilie 1965 s-au împlinit 200 de ani de la moartea lui M. V. Lomonosov, figură proeminentă a ştiinţei ruse din veacul al XVIII-lea.

M. V. Lomonosov s-a născut în noiembrie 1711, în satul Misehovskaia, aproape de Holmogorî, gubernia Arhanghelsk. În anul 1736 este student al Academiei din Petersburg. Un an mai tîrziu, îşi continuă studiile la Marburg şi Freiburg, în Germania. Student eminent, Lomonosov învaţă chimia, metalurgia, arta mineritului şi matematica. În anul 1741, Lomonosov se reîntoarce în Rusia, devenind profesor al Academiei din Petersburg. Aici, la Petersburg, el activează în preajma unor savanţi de renume mondial, ca Euler şi Bernoulli.

În anul 1748, Lomonosov înfiinţează primul laborator de chimie din Rusia. Alături de munca asiduă de cercetător chimist, el construieşte şi o serie de aparate pentru determinări fizice, ca, de exemplu, un refractometru, un viscozimetru.

Respingînd teoria flogistului elaborată de Boyle, Lomonosov se situează printre precursorii legii conservării materiei, lege care va fi stabilită, sub forma ei cantitativă concretă, mai tîrziu.

Lomonosov a adus o contribuţie de seamă în domeniul teoriei cinetice moleculare a materiei prin lucrările sale « Elemente de chimie matematică » şi « Despre particulele fizice insensibile », în care dezvoltă concepţii atomiste originale, care sînt premergătoare teoriei atomiste a lui Dalton, elaborată în secolul al XIX-lea.

Din punct de vedere teoretic, Lomonosov este primul care dă o explicaţie abaterilor de la legea lui Boyle-Mariotte. Lomonosov a încercat, de asemenea, să stabilească o legătură între culoarea corpului şi compoziţia sa chimică. Pentru această lucrare Lomonosov a făcut nu mai puţin de 3 000 de experienţe de colorare a sticlei.

Interesante sînt şi cercetările experimentale efectuate de Lomonosov asupra electricităţii atmosferice cu ajutorul aşazisei « maşini a trăsnetului », un electrometru elementar pe care l-a construit în colaborare cu Richtmann. Cu ajutorul acestui electrometru, Lomonosov a dezvoltat în Rusia o serie de lucrări iniţiate de Franklin.

Lomonosov a construit, de asemenea, un barometru universal.

În domeniul chimiei, Lomonosov a fost şi un mare practician; el a creat pentru industria rusă nenumărate reţete de sticlă, porţelan, praf de puşcă şi vopsele. Este interesant de remarcat că pentru a ajunge la compoziţia potrivită pentru smalţul de mozaic, Lomonosov a efectuat 2 184 de experienţe.

Creator al chimiei ruse, Lomonosov face parte dintre pionierii ştiinţelor chimice. Totodată, a avut şi deosebite talente literare. El a fost un scriitor cunoscut şi este considerat creatorul limbii literare ruse.

Simpozion internaţional despre substanţe de înaltă puritate în ştiinţă şi tehnică

„Chemische Gesellschaft in der Deutschen Demokratischen Republik“ (Societatea de chimie din Republica Democrată Germană) în colaborare cu „Gesellschaft Deutscher Berg- und Hüttenleute“ (Societatea germană de minieri şi metalurgişti) şi „Physikalische Gesellschaft in der D.D.R.“ (Societatea de fizică din R.D.G.) va organiza al doilea simpozion despre « Substanţe de înaltă puritate în ştiinţă şi tehnică », la Dresden, între 28 septembrie şi 2 octombrie 1965.

Această manifestare ştiinţifică se va desfăşura în mai multe secţii paralele:

A. Obţinerea purităţii înalte cu ajutorul unor metode chimice.

B. Obţinerea purităţii înalte cu ajutorul unor metode fizice; creşterea cristalelor.

C. Substanţe extrem de pure; analitică.

D. Structura reală.

E. Sensibilitatea la perturbaţie.

Se prevede, de asemenea, organizarea unui seminar de discuţii teoretice.

Conferinţă internaţională de inginerie chimică

Între 13 şi 17 iunie 1965 se va ţine la Londra o conferinţă organizată de „American Institute of Chemical Engineers“ (Institutul american de ingineri chimişti) şi de „Institution of Chemical Engineers“ (Instituţia de ingineri chimişti), la care vor participa specialişti din diferite ţări. Programul lucrărilor se va desfăşura conform următoarelor teme:

1) modele matematice în ingineria chimică;

2) inginerie chimică în condiţii-limită;

3) fenomene de transport;

4) probleme noi de inginerie chimică în utilizarea apei;

5) progrese în tehnica separării;

6) cinetică chimică în proiectare şi în producţie;

7) amestecare;

8) materiale asociate la conversia directă a energiei;

9) argumente de conducere şi de administraţie;

10) probleme de învăţămînt ale ingineriei chimice.

A II-a Conferinţă internaţională a plumbului

Între 5 şi 7 octombrie 1965 va avea loc la Arnhem (Olanda) cea de-a II-a Conferinţă internaţională a plumbului.

În cadrul acestei reuniuni ştiinţifice se vor prezenta comunicări consacrate fabricării şi utilizării cablurilor protejate prin placare cu plumb, bateriilor acide de plumb şi altor aplicaţii ale plumbului şi aliajelor sale. În timpul conferinţei va fi deschisă o expoziţie cu materiale şi utilaje destinate întreprinderilor prelucrătoare de plumb.

Conferinţă internaţională de chimizare a petrolului şi gazelor naturale

În octombrie 1965 va avea loc la Budapesta (R. P. Ungară) sub auspiciile Asociaţiei chimiştilor din R.P.U. o conferinţă internaţională consacrată chimizării petrolului şi gazelor naturale.

Se vor discuta probleme legate de noile realizări în domeniul petrochimiei, al tehnicii şi aparaturii petrochimice. Un loc important îl va ocupa analiza chimică a materiilor prime petrochimice şi a produşilor finiţi.

Ştiri din întreprinderi

DINTRE NOILE PRODUSE CHIMICE ALE ANULUI 1965

În anul 1965 vor intra în producţie instalaţia de polietilenă prin procedeul de înaltă presiune din cadrul Combinatului petrochimic — Ploieşti, instalaţiile de celofibră pe bază de celuloză din stuf de la Combinatul de fibre artificiale — Brăila şi Fabrica de îngrăşăminte complexe din cadrul Combinatului de îngrăşăminte chimice — Turnu Măgurele. Aceste produse se realizează pentru prima dată pe scară industrială în ţară.

★

Fabricile prelucrătoare de materiale plastice vor produce noi repere din policlorură de vinil, polietilenă, bachelită, polistiren şi polipropilenă. Pe lîngă cele 500 de produse din PVC, la Fabrica de mase plastice — Bucureşti se vor realiza circa 50 de noi repere destinate uzinelor constructoare de maşini. Noi tipuri de produse vor fi livrate industriei electrotehnice, sectorului de construcţii, agriculturii şi sectorului bunurilor de larg consum.

★

Numeroase produse se vor realiza şi în sectorul industriei chimice organice. Astfel, la fabricile « Colorom » — Codlea şi « Getica » — Bucureşti se vor obţine noi sortimente de coloranţi pentru piele, bumbac, fibre sintetice; noi pigmenţi pentru lacuri şi vopsele se vor produce la fabrica « Transilvania » — Oradea. Industria de lacuri şi vopsele va primi, de asemenea, noi sortimente de răşini sintetice cu marca « Azur » — Timişoara, precum şi polimeri acrilovinilici, care se vor obţine la « Color » — Bucureşti. Fabrica « Aurora » — Bucureşti va livra noi tipuri de cerneluri şi emailuri, în special pentru marcarea pieselor de radio, tuşuri pentru inscripţii pe ambalaje din polistiren şi altele. Tot la fabrica « Azur » se va produce un lichid antigel denumit « Glazur », iar la întreprinderea « Anticoroziv » — Bucureşti se vor realiza adezivi pe bază de polistiren. Noi tipuri de anvelope vor fi livrate de uzinele « Victoria » — Floreşti şi « Danubiana » — Bucureşti.

★

Printre noile produse ale industriei chimice anorganice care vor fi obţinute în 1965 sînt: polietilena clorurată la Combinatul chimic-Tîrnăveni, stabilizatori pentru materiale plastice şi tipuri noi de îngrăşăminte pentru pomi, legume şi flori la uzinele « 9 Mai » — Bucureşti.

★

La Combinatul de cauciuc sintetic şi produse petrochimice din oraşul Gh. Gheorghiu-Dej a început să producă fabrica de stiren, prima de acest fel din ţară. Stirenul constituie materia primă pentru fabrica de polistiren din cadrul combinatului.
Noua unitate a industriei chimice, ale cărei instalaţii s-au construit în aer liber, foloseşte ca materie primă etilbenzenul produs la Rafinăria de la Brazi.
O mare parte din utilajele şi instalaţiile fabricii de stiren sînt realizate în ţară.

INFORMAŢII DE EXPORT ŞI IMPORT DE PRODUSE CHIMICE ROMÎNEŞTI

Se prevede ca, în acest an, valoarea exporturilor de produse chimice romîneşti să înregistreze o creştere cu circa 24% faţă de anul 1964. Pe lîngă creşterea volumului la produsele ce se exportă curent de mai mulţi ani, în cursul acestui an se vor exporta pentru prima dată o serie de produse, între care: polietilenă granule, policlorură de vinil granule, cloroform, tricloretilenă, tetracloretan, azotat de amoniu, perclorvinil, *p*-nitrotoluen, acid I, nitrocelulozã, sulfat tribazic de plumb, sulfat de sodiu, propilenă, borax, alumină calcinată, aldehidă formică, reactivi chimici şi altele.

★

După cum se ştie, în cadrul uzinei de policlorură de vinil de la Borzeşti, a intrat de curînd în producţie o nouă secţie care produce policlorură de vinil prin procedeul de polimerizare în suspensie. Secţia este înzestrată cu instalaţii de înaltă tehnicitate, întregul proces de producţie fiind automatizat.
Recent, a fost semnat un contract pentru exportul noului produs, cu o firmă din R. S. F. Iugoslavia.
Între materiale plastice romîneşti mai menţionăm polistirenul, care a fost vîndut recent unei firme elveţiene (250 t) şi în R. P. D. Coreeană (176 t).

★

Recent, au fost încheiate noi contracte pentru exportul tripolifosfatului de sodiu, important component activ folosit la condiţionarea detergenţilor. Produsul a fost vîndut unor firme din R.S.F. Iugoslavia, Siria şi alte ţări.

★

Între antibioticele romîneşti, care s-au exportat în ultimul timp, se poate cita streptomicina sulfat. Cumpărători pentru antibiotice au fost firme din Elveţia, Turcia şi Anglia.
Un nou contract pentru livrarea a aproape 500 000 fiole Gerovital H3 a fost încheiat cu o firmă de specialitate sovietică. Alte cantităţi din medicamentul Gerovital H3 sub formă de fiole şi drajeuri au fost vîndute în diverse ţări, între care se pot cita: S.U.A., Canada, Italia, Olanda, Noua Guinee, Elveţia, Australia, Anglia, Senegal şi Grecia.

★

Noi contracte pentru livrări de coloranţi organici romîneşti au fost încheiate cu firme din U.R.S.S., Pakistan, Grecia, Italia şi Israel. În acelaşi timp, au fost încheiate contracte şi pentru o serie de intermediari din producţia întreprinderii «Colorom» — Codlea, ca de exemplu β-naftolul, care a fost vîndut în India şi R.F.G.
Combinatul chimic — Tîrnăveni pune în acest an la dispoziţia exportului o cantitate sporită de carbid. Au fost încheiate contracte pentru livrare de carbid romînesc pe anul 1965, cu firme din R.P.U., Irak şi Siria şi se poartă tratative pentru livrarea aceluiaşi produs unor firme din alte ţări.

★

Pentru întreprinderile de prelucrare a cauciucului din ţara noastră s-a importat o cantitate de circa 5 000 t de diferite sorturi de cauciuc natural de la Singapore — Malaya.

★

Recent a fost încheiat un contract cu firma Toho-Busan, din Tokio, pentru importarea a cîteva zeci de tone pastă de aluminiu. De asemenea, cu firma japoneză Shineyi Kito Kaisha, din Tokio, a fost încheiat un contract pentru importul a circa 10 t agar-agar. Alte produse chimice importate din Japonia sînt mai multe zeci de tone de alcool cetilic pentru Fabrica chimică-Timişoara şi circa 10 t metaaminofenol pentru sectorul industriei de medicamente.

★

S-au încheiat contracte pentru importul de fluorură de aluminiu cu firme din Italia, R.F.G. şi Anglia. În prezent, se duc tratative pentru a se importa 1 000 t din acelaşi produs, cu o firmă din Canada. Ar fi primul produs chimic canadian care se importă de către ţara noastră.

documentare

Procese şi aparate

Aparat de măsură universal pentru cercetări gravimetrice în condiţii variabile. Cercetări termogravimetrice. VI.

Se descrie o balanţă termică sub vid, cu dispozitiv de înregistrare, cu care se pot măsura modificările de greutate ale unei probe, în funcţie de temperatură, presiune şi mediu gazos. Condiţiile pentru realizarea cercetărilor fizice şi chimice sînt: *1)* temperaturi cuprinse între -200 şi $+1\,600$°C; *2)* presiuni de la 10^{-6} la 760 torr: *3)* atmosferă de gaz, statică sau dinamică, de compoziţie diferită, chiar de gaze agresive.

Se descriu instalaţia, modul ei de funcţionare, precum şi folosirea termogravimetriei pentru rezolvarea unor probleme ştiinţifice şi tehnice.

Wiedemann, H. G. Chem.-Ing.-Tech., **36**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 1 105–1 114.

Uscarea solidelor

Se calculează viteza de uscare a unui solid ţinîndu-se seamă de umiditatea liberă (conţinutul în apă al solidului în exces faţă de umiditatea în echilibru) şi de ecuaţiile de transfer de masă. De asemenea trebuie cercetat modul de uscare în uscătoare cu etaje, stabilindu-se viteza de uscare a unui strat de granule solide în funcţie de numărul de unităţi de transfer de gaz în strat.

Holland, F. A. Brit. Chem. Eng., **10**, nr. 1, ian. 1965, p. 24–25.

Adsorbţia în straturi turbulente cu mai multe etaje

S-a urmărit influenţa pe care o au unii parametri importanţi ai procesului de adsorbţie în straturi turbulente asupra vitezei cu care are loc adsorbţia. După efectuarea unor calcule teoretice detaliate, s-a determinat, pe cale experimentală, forma concretă a dependenţei coeficientului de transfer al materialelor de diferiţi parametri. S-a ajuns la concluzia că este avantajos să se subdividă stratul turbulent în mai multe secţiuni.

Flock, W. Chem. Tech. (Berlin), **16**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 647–654.

Corelaţia dintre creşterea dimensiunilor şi a capacităţii reactoarelor cu flacără

Pînă la o valoare nu prea mare a turbulenţei, viteza de ardere (adică viteza de ardere raportată la unitatea de suprafaţă de flacără) este independentă de caracterul curgerii. Ea reprezintă o constantă fizică caracteristică procesului. În domeniul respectiv, schimbarea caracterului curgerii cauzează modificarea suprafeţei specifice a flăcării.

Pe baza vitezelor normale de ardere s-a elaborat o relaţie teoretică pentru formularea relaţiei dintre creşterea dimensiunilor şi a capacităţii reactoarelor cu flacără. Această relaţie a fost verificată prin datele experimentale obţinute cu reactoare cu flacără la oxidarea parţială a metanului pe scară de laborator, de instalaţie-pilot şi industrială.

Cu ajutorul teoriei a fost calculată apoi şi capacitatea ce revine la o perforaţie, în funcţie de numărul perforaţiilor. Această relaţie a fost reprezentată grafic.

Németh, A. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **41**, nr. 4, 1964, p. 461–467.

Uscarea hidrocarburilor lichide cu agenţi de adsorbţie

S-a studiat uscarea unor dizolvanţi organici, ca benzen, butadienă, izopren, ciclohexan, *n*-heptan, un amestec de hidrocarburi avînd compoziţia petrolului (65,7% hidrocarburi parafinice, 30,2% hidrocarburi naftenice şi 4% hidrocarburi aromatice), al căror conţinut în apă este de pînă la 10 p.p.m. Drept agenţi de uscare au fost folosiţi gel de silice, sulfat de calciu, o sită moleculară şi cîteva calităţi de alumină. O metodă pentru cercetarea pe cale radioactivă a apei tritiate în dizolvanţii menţionaţi permite stabilirea conţinutului de apă cu o sensibilitate de 0,01 p.p.m. Cu ajutorul acestei tehnici au fost posibile determinarea valorilor de saturare a dizolvanţilor şi calibrarea unui higrometru. Vitezele de uscare se stabilesc cu relaţia generală:

$$dW/dt = KAW^n,$$

în care:

W reprezintă conţinutul de apă;
t — timpul;
A — cantitatea de agent de uscare prezent;
K şi n — constante.

Se indică valorile acestor constante pentru o serie de sisteme dizolvant — agent de uscare.

Eaves, D. E. şi *Sewell, P. R.* Ind. Eng. Chem., Process Design Develop., 3, nr. 4, oct. 1964, p. 361–365.

Solubilitatea bioxidului de siliciu în apă şi abur şi influenţa acestora asupra crustificărilor în turbinele cu abur

Se prezintă un studiu al solubilităţii bioxidului de siliciu în apă şi abur (în condiţiile funcţionării instalaţiilor de forţă cu turbine) la temperaturi de 50–650°C şi presiuni de 0,3–300 kg/cm². Cercetările au arătat că izobarele de solubilitate ale silicagelului şi cuarţului sînt identice în fază de vapori. În fază apoasă, curba de solubilitate a cuarţului este mult inferioară celei a silicagelului.

Măsurătorile efectuate în instalaţia de forţă au arătat că prin utilizarea unui abur cu următoarele caracteristici:

– conductibilitatea electrică la 20°C	$\leqslant$ 0,1 s/cm;
– conţinutul în SiO_2	$<$ 0,01 mg/kg;
– conţinutul în fier total	$<$ 0,005 mg/kg;
– alte metale grele	$<$ 0,001 mg/kg;
– K + Na	$<$ 0,01 mg/kg;

se evită practic depunerea crustelor pe paletele turbinelor.

Heitmann, H. G. Chemiker-Zg., **88**, nr. 22, noiemb. 1964, p. 891–893.

Studiul comparativ al reactoarelor pentru oxidarea în faza lichidă a hidrocarburilor

Există o diversitate de reactoare folosite pentru reacţiile în sistem eterogen gaz-lichid, ca, de exemplu, oxidarea în fază lichidă a hidrocarburilor. Oricare ar fi însă construcţia lor, ele trebuie să asigure o dispersare a gazului în masa lichidului, un transfer optim de căldură şi o temperatură omogenă în toată masa de reacţie. În lucrare se efectuează un studiu comparativ al vitezei procesului de oxidare în faza lichidă a hidrocarburilor (oxidarea cu aer a izopropilbenzenului) în două tipuri de reactoare: în coloană cu barbotare şi în sistem gaz-lift. Experienţele au fost efectuate între 1 şi 10 at, cu sau fără adaos de cantităţi minime de fenol (0,05–0,1%). Pe baza acestui studiu s-a ajuns la concluzia că în cazul unei presiuni de 7–10 at, cînd concentraţia de oxigen dizolvat este suficient de mare, ambele tipuri de reactoare dau aceleaşi rezultate. Diferenţa dintre acestea apare abia la presiuni de lucru mai mici — mai ales la presiunea atmosferică — cînd concentraţia oxigenului dizolvat este sub o anumită limită, viteza procesului depinzînd de acest parametru. În cazul acesta rezultate mai bune se obţin în reactorul care asigură o circulaţie mai intensă a masei de reacţie, aşa cum are loc în sistemul gazlift.

Antonovski, V. L., Makalet, B. I., Robinskaia, N. B., şi *Solnţveva, L. V.* J. Prikl. Him., 37, nr. 11, noiemb. 1964, p. 2 453–2 456.

O contribuţie la procesele de schimb de materiale cu ajutorul unui film de curgere în secţiune dreptunghiulară

Într-o coloană verticală, de secţiune dreptunghiulară, s-au efectuat cercetări asupra schimbului de materiale şi pierderilor de presiune. S-a lucrat cu sistemul soluţie de amoniac—aer, amoniacul gazos fiind îndepărtat din soluţie de către aerul întîlnit în contracurent. Factorii care au fost variaţi sînt: debitul de gaze şi de lichid şi dimensiunile secţiunii coloanei.

Măsurătorile efectuate au arătat că se întîmpină rezistenţă numai din partea gazului. Rezultatele au fost redate printr-o relaţie nedimensională. Un adaos de substanţe superficial active reduce indicele de transmitere de materiale cu 15—30%. Această mişcare se datoreşte formării unui strat monomolecular pe suprafaţa filmului şi dispariţiei undelor.

Măsurătorile efectuate au permis stabilirea unei relaţii, tot nedimensională, pentru pierderile de presiune, şi în acest caz un adaos de substanţă superficial activă micşorează pierderile de presiune. Aceasta se datoreşte suprafeţei mai netede a filmului care micşorează rugozitatea şi, deci, duce la micşorarea pierderii de presiune. De asemenea a fost studiată stabilirea punctului de oprire a filmului de curgere. A fost stabilită o relaţie matematică pentru limita de oprire a filmului, în cazul unui sistem aer/apă. Adăugarea unei substanţe superficial active duce numai la o micşorare minoră a limitei de oprire.

Banerjee, P. K. Chem Tech. (Berlin), **16**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 658—664.

Viteza începutului pseudofluidizării şi lărgirea stratului pseudofluidizat în cîmpul centrifugal

Creşterea vitezei agentului de fluidizare în raport cu faza solidă determină o creştere a productivităţii şi capacităţii de transfer de masă şi caloric al aparatelor cu strat pseudofluidizat în cîmp centrifugal.

S-au efectuat cercetări în vederea stabilirii relaţiilor cantitative pentru determinarea vitezei începutului de pseudofluidizare şi a lărgirii stratului pseudofluidizat în cîmp centrifugal.

În aceste condiţii, s-a constatat că pseudofluidizarea are loc într-un interval anumit de viteze ale agentului de fluidizare. Vitezele începutului de pseudofluidizare cresc o dată cu mărirea dimensiunilor particulelor şi a turaţiei rotorului (a vitezei unghiulare). Viteza pseudofluidizării totale creşte cu diametrul cilindrului rotativ. Se prezintă relaţiile matematice, care exprimă viteza începutului de fluidizare şi a fluidizării totale, precum şi lărgirea stratului pseudofluidizat.

Ghelperin, N. I., Ainştein, V. G. şi *Goihman, I. D.* Him. Maşinostr. nr. 5, noiemb. 1964, p. 18—22.

Aparat pentru determinarea echilibrului vapori-lichid

Gorodeţkii, I. I., Olevski, V. M., Levitanaite, R. P. şi *Legocikina, L. A.* J. Fiz. Him., **38**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 2 744—2 746.

Instalaţii industriale pentru extracţia lichid-lichid

Hanson, C. Brit. Chem. Eng., **10**, nr. 1, ian. 1965, p. 34—37.

Chimie fizică

Legături de hidrogen între fenoli şi eteri vinilici şi acrilici

Măsurători spectrometrice în infraroşu arată formarea de legături de hidrogen între fenoli şi eteri în mediu inert (CCl_4, C_6H_{12}). În toţi compuşii studiaţi oxigenul eteric este centrul de bazicitate maximă. După bazicitatea oxigenului se poate stabili ordinea: dietileter > fenetol > fenol ≃ vinil-*n*-butileter > divinileter > vinilfenileter ≃ difenileter ≃ vinilmezitileter ≃ vinilcrezileter.

Maksiutin, I. K., Frolov, I. L., Kalabina, A. V. şi *Şeveleva, V. A.* J. Fiz. Him., **38**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 2 604—2 607.

Echilibrul vapori-lichid în sistemul hidrogen—heliu

Echilibrul vapori-lichid în sistemul hidrogen—heliu este important atît teoretic (hidrogenul şi heliul avînd cea mai joasă temperatură critică), cît şi practic (de exemplu transferul hidrogenului lichid din rezervoare făcîndu-se prin presurizare cu heliu gazos, din care o parte se dizolvă în hidrogen). Se prezintă compoziţiile fazelor în echilibru vapori-lichid pentru sistemul binar heliu—hidrogen de echilibru la 20,40°K (0,21% ortohidrogen, 99,79% parahidrogen) pentru şase izoterme, în intervalul cuprins 20,40 şi 31,50°K. S-a aplicat metoda recirculării vaporilor împreună cu un criostat cu hidrogen lichid controlat prin presiune de vapori. Compoziţiile au fost determinate prin spectrografie de masă.

Sonntag, R. E., Van Wylen, G. J. şi *Crain, Jr. R. W.* J. Chem. Phys., **41**, nr. 8, 15 oct. 1964, p. 2 399—2 402.

Structura porilor bioxidului de titan hidrolitic

Studiul structurii bioxidului de titan prezintă interes în legătură cu utilizarea sa pe scară largă ca pigment alb şi permite lămurirea proceselor complexe din tehnologia produsului şi a fenomenelor ce apar în cursul aplicării sale în diverse domenii. S-a urmărit influenţa tratamentelor acide şi cu abur asupra structurii porilor bioxidului de titan hidrolitic.

În acest scop s-au sintetizat probe de bioxid de titan rutilic, supuse tratamentului acid şi cu abur. Cu ajutorul izotermelor de absorbţie a vaporilor de benzen şi apă s-au cercetat modificările structurale ale probelor obţinute. Bioxidul de titan care nu a fost tratat termic prezintă o structură bidispersă netă. Tratamentul termic cu abur influenţează apreciabil structura microporoasă a probei, fără a o modifica pe cea macroporoasă.

Isirikian, A. A., Kazmenko, I. A. şi *Kiselev, A. V.* Kolloidn J., **26**, nr. 6, noiemb.-dec. 1964, p. 675—679.

Influenţa temperaturii asupra benzii de absorbţie în infraroşu a soluţiilor ionice de acetonitril în fază solidă

Se descriu spectrele de absorbţie în domeniul 2 100—3 300 cm^{-1} ale unor soluţii solide de săruri (percloraţi de magneziu, litiu, cobalt şi ioduri de litiu şi sodiu) în acetonitril la temperaturi cuprinse între — 44 şi —140°C. Pentru aceste soluţii, alături de benzile de absorbţie caracteristice acetonitrilului pur, apar şi benzi suplimentare (2 290 cm^{-1} pentru săruri de Co şi Mg, 2 273 cm^{-1} pentru săruri de Li, 2 930 şi, respectiv, 2 924 cm^{-1} pentru iodurile de litiu şi sodiu). Banda de la 2 262 cm^{-1} apare deosebit de clară la temperaturi joase. Benzile de la 2 924 şi 2 930 cm^{-1} se obţin pe seama formării legăturilor de hidrogen între ionul J^- şi acetonitril, prin intermediul grupei C—H, iar benzile de 2 290 şi 2 273 cm^{-1} apar pe seama formării legăturii donor-acceptor între cationii Mg^{2+}, respectiv Li^+, şi atomul de azot al grupei $C \equiv N$.

Gadjiev, A. Z. şi *Pominov, I. S.*, Opt. Spektroskopiia, **17**, nr. 6, dec. 1964, p. 859—862.

Despre emulsionarea cu ajutorul radiatorului acustic hidrodinamic

Kotliarski, L. B. şi *Fridman, V. M.*, Kolloidn. J. **26**, nr. 6, noiemb.-dec. 1964, p. 686—691.

Măsurarea acidităţii în soluţii concentrate de săruri şi în dizolvanţi organici

Schwabe, K. Oester. Chem.-Zg., **65**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 339—357.

Influenţa condiţiilor de precipitare asupra gradului de dispersie a precipitatelor de hidroxizi metalici

Cealii, V. P. şi *Zorea, V. T.* J. Neorgan. Him., **9**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 2 536—2 539.

Interacţiuni moleculare în clatraţi — o comparaţie cu alte faze condensate

Child, W. C. Quarterly Rev., **18**, nr. 4, 1964, p. 321—346.

Cataliză

Semiconductivitatea şi cataliza. IV. Aspectele cuantice ale catalizei evidenţiate prin cercetări efectuate pe catalizatori oxidici micşti

Variaţia activităţii catalitice în funcţie de energia termică de activare a purtătorilor de sarcină, descoperită anterior, a fost confirmată printr-o serie de încercări noi. Cercetările s-au efectuat cu sisteme ternare şi cuaternare de catalizatori micşti (oxizi de Mn, Co, Cu şi Ag — în reacţia de oxidare a oxidului de carbon şi sistemele

Cr_2O_3/SnO_2, Cr_2O_3/TiO_2 și Cr_2O_3/Al_2O_3 — în reacțiile de oxidare a bioxidului de sulf, respectiv a hidrogenului). S-a emis ipoteza că activitatea catalitică este determinată de concordanța dintre energia totală a purtătorilor de sarcină din oxizii semiconductori și treapta de excitație a unuia dintre reactanți.

Scheve, J. și *Scheve, E.* Z. Anorg. Allgem. Chem., **333**, nr. 1—3, noiemb. 1964, p. 143—153.

Activitatea de hidrogenare catalitică a nichelului obținut din oxalat de nichel prin descompunere termică

Křivánek, M., Daneš, V. și *Nikolajenko, V.* Collection Czech. Chem. Commun., **29**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 2 726—2 737.

O reacție de telomerizare catalitică a etilenei cu hidrocarburi aromatice

Eberhardt, G. G. și *Butte, W. A.* J. Org. Chem., **29**, nr. 10, oct. 1964, p. 2 928—2 932.

Activitatea catalitică a aliajelor fier-mangan în reacția de sinteză a amoniacului

Cialenko, V. G. și *Tovbin, M. B.* Ukr. Him. J., **30**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 1 128—1 135.

Efectul metodei de preparare asupra proprietăților adsorbtive și catalitice ale nichelului. II. Cercetări asupra adsorbției hidrogenului

Tétényi, P. și *Guczi, L.* Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **41**, nr. 4, 1964 p. 383—399.

Cinetică

Cinetica oxidării xilenului într-un reactor cu pat fluidizat. I. Oxidarea ortoxilenului

Se prezintă rezultatele experimentale la oxidarea *o*-xilenului cu aer, la presiune atmosferică, folosind drept catalizator pentaoxid de vanadiu pe suport de silice. Reactorul folosit a fost un tub de sticlă Pyrex, cu strat fluidizat. S-a lucrat cu amestecuri de 0,25 pînă la 1,1% moli de xilen și la temperaturi de 410 și 460°C. Anhidrida ftalică și anhidrida maleică au fost determinate cantitativ, prin titrări. (Anhidrida *o*-toluică și *o*-benzochinona au fost prezente doar ca urme.)

Ordinul de reacție aparent al oxidării era 0,5 în raport cu xilenul.

Din cercetarea valorilor de conversie la diferite durate de contact reiese că oxidarea decurge, din punct de vedere cinetic, în două etape: prima etapă este oxidarea *o*-xilenului la produse condensabile (constanta de viteză k_p), iar a doua, arderea acestor produse la bioxid de carbon (constanta de viteză k_c). Din cele două constante cinetice (k_p și k_c) se pot calcula selectivitatea reacției, respectiv suma produselor condensabile. S-a constatat că selectivitatea descrește cu creșterea duratei reacției.

Carra, S. și *Beltrame, P.* Chim. Ind. (Milano), **46**, nr. 10, oct. 1964, p. 1 152—1 157.

Studiul cinetic al reacției dintre diamine și diizocianați

Studiul mecanismului și cineticii reacției de copolimerizare a diizocianaților cu diamine prezintă un deosebit interes teoretic și practic.

Se cunosc două metode pentru studiul cinetic al acestei copolimerizări, și anume: metoda chimică, care se bazează pe determinarea variației concentrației grupelor izocian prin titrare, și metoda fizică de determinare a concentrației acestor grupe pe cale spectroscopică (IR). Ambele metode avînd dezavantaje mari (prima fiind foarte laborioasă, iar cea de-a doua necesitînd aparatură specială), se propune o nouă metodă simplă și eficace bazată pe determinarea efectului caloric al reacției. Se prezintă aparatura folosită pentru determinări și metoda de prelucrare a rezultatelor obținute. Acestea concordă cu cele obținute pe baza metodei chimice.

Fedotova, O. I. și *Grozdov, A. G.* Visokomolekul. Soedin., **6**, nr. 12, dec. 1964, p. 2 127—2 130.

Cinetica și mecanismul adiției acidului iodhidric la dubla legătură carbon-carbon în dizolvanți organici

Pe baza unor rezultate anterioare s-a stabilit că viteza reacției de adiție a acidului iodhidric la ciclohexenă în benzen depinde într-un mod neobișnuit de temperatură, valori maxime fiind înregistrate la 20°C. Pentru a lămuri rolul dizolvantului în această anomalie, reacția de adiție a fost studiată și în alți dizolvanți, și anume în toluen, clorbenzen și hexan.

Ecuația cinetică pentru toți acești dizolvanți arată că reacția este trimoleculară, viteza adiției acidului iodhidric depinzînd de concentrația iodului din mediul de reacție. Valoarea constantei de viteză descrește în ordinea: benzen > clorbenzen > toluen ≃ hexan.

Spre deosebire de ceilalți dizolvanți, pentru care influența temperaturii asupra vitezei de reacție are un caracter anormal, în cazul toluenului valoarea constantei k crește proporțional cu temperatura.

Cauza variației anormale a vitezei de reacție în funcție de temperatură se poate explica prin formarea și descompunerea unor complecși intermediari, efectul solvatării avînd un rol principal în succesiunea și mărimea valorilor maxime și minime de pe curba viteză de reacție—temperatură.

Dvorko, G. F. și *Șilov, E. A.* Kinetika i Kataliz, **5**, nr. 6, noiemb.-dec. 1964, p. 996—999.

Cinetica și mecanismul descompunerii termice a etanului

Se studiază descompunerea termică a etanului pe un larg interval de temperatură (1 100—1 700°K) și de conversii (timp de contact 10^{-7}—10^{-1} s. Mecanismul modificat Rice-Herzfeld descrie în mod satisfăcător procesul între 1 100 și 1 500°K. La temperaturi superioare apare un fenomen de inhibiție neprevăzut de calcul (constanta de viteză globală de reacție la 1 100°K este $10^{-6,73}$ mol/cm^{-3}/s^{-1}, iar la 1 700°K, $10^{-1,41}$ mol/cm$^{-3}\cdot$s^{-1} asociat și cu efectul produselor de reacție. Compararea valorilor teoretice și experimentale ale compoziției produselor de reacție (C_2H_5, CH_3, H, CH_4, H_2, C_2H_4, C_2H_6) și devierea între valoarea calculată și cea experimentală a constantei de viteză arată că anumite reacții nu au fost încă luate în considerație, iar unele constante au fost insuficient de precis determinate.

Knorre, V. G. și *Kozlov, G. I.* J. Fiz. Him., **38**, nr. 11, noiemb. 1964 p. 2 633—2 639.

Cinetica dehidrogenării catalitice a alcoolilor pe germaniu

Frolov, V. M. Kinetika i Kataliz, **5**, nr. 6, noiemb.-dec. 1964, p. 1 076—1 085.

Chimie organică

Condensări aldolice dirijate

Baze Schiff cu atom de hidrogen în poziția α față de gruparea carbiminică (de exemplu alchilidenciclohexilamina) pot fi anionizate cu baze corespunzătoare, cum ar fi litiudiizopropilamida. Compușii organo-metalici astfel obținuți reacționează în condensare aldolică dirijată cu cetone și aldehide; dacă produsul de reacție este supus hidrolizei acide se obțin aldehide α, β-nesaturate. Se descrie obținerea aldehidelor β-fenil- și β-metilcinamice, β-ionilidenacetaldehidei, 5,5-difenil-(2,4)-pentadien-1-al etc. Prin acțiunea halogenurilor de alchil asupra bazelor Schiff metalate se obțin derivații C-alchilați corespunzători.

Wittig, G. și *Frommeld, H. D.* Chem. Ber., **97**, nr. 13, dec. 1964, p. 3 548—3 559.

Cianați alifatici

Pornind de la 1,4-dihidroxibiclo-[2,2,2]-octan, 3-etoxi-2,2,4,4-tetrametilciclobutan-1-ol, sau alcoolul neopentilic, s-a reușit să se obțină pentru prima oară, prin tratare succesivă cu hidrură de sodiu și clorcian, cianații de alchil corespunzători. Aceștia se prezintă sub formă de substanțe (prima solidă, celelalte două lichide) stabile, a căror structură a fost demonstrată pe cale spectrofotometrică și chimică. Se ajunge la concluzia că cianații alifatici $R-O-C\equiv N$ pot fi obținuți dacă: *1)* radicalul R este suficient de voluminos pentru a împiedica reacția de trimerizare și *2)* ionul de carboniu R^+ are o energie destul de mare pentru a preîntîmpina solvoliza și reacția de transpoziție a cianatului obținut în condițiile acestei sinteze.

Kauer, J. C. și *Henderson, W. W.* J. Am. Chem. Soc., **86**, nr. 21, noiemb. 1964, p. 4 732—4 733.

Tetrafluorura de siliciu, un nou agent de fluorurare

Tetrafluorura de siliciu, subprodus al fabricării de îngrăşăminte, este un bun agent de fluorurare a compuşilor organici cloruraţi la temperatură înaltă (350—800°C), la timpi de contact de 3—10 s. Reacţia este limitată doar de stabilitatea termică a materialelor clorurate iniţiale. La fluorurarea tetraclorurii de carbon, la 600°C, se obţin 20% CF_2Cl_2 şi 80% $CFCl_3$; la 700°C, 25% CF_2Cl_2, 75% $CFCl_3$; la 800°C, 17% CF_3Cl, 52% CF_2Cl_2, 31% $CFCl_3$. Fluorurarea fosgenului dă randamente cantitative în COFCl.

Christe, K. O. şi *Pavlath, A. E.* J. Org. Chem., **29**, nr. 10, oct. 1964, p. 3 007—3 009.

O nouă metodă de obţinere a polifluorpirimidinelor

Pentru obţinerea fluorpirimidinelor, de obicei ca agent de fluorurare se foloseşte fluorura de argint sau tetrafluorura de sulf.

Se propune o nouă metodă de obţinere a acestor compuşi eterociclici prin tratarea policlorpirimidinelor cu fluorură de potasiu. În dizolvanţi organici cu caracter puternic polar, ca: nitrobenzenul, dimetilsulfona sau *N*-metil-α-pirolidona, reacţia de substituţie decurge satisfăcător, dar separarea produselor de reacţie întîmpină dificultăţi. Din această cauză s-a ajuns la concluzia că procedeul cel mai avantajos constă în efectuarea reacţiei în absenţa unor dizolvanţi, la 230—300°C, în autoclavă, preferabil în prezenţa unor cantităţi catalitice de oxid de antimoniu. Astfel, dintr-un mol de 2,4,6-triclorpirimidină s-au obţinut, la 280°C, şi un timp de reacţie de 90 min, 0,48 moli de 2,4,6-trifluorpirimidină şi 0,06 moli de difluormonoclorpirimidină.

Ivin, B. A., Slesarer, V. I. şi *Socilin, E. G.* J. Obsc. Him., **34**, nr. 12, dec. 1964, p. 4 120.

Reacţia dintre butandiolul-(1,3) şi clorura de acetil

Studiul reacţiei dintre dioli şi acilhalogenuri prezintă un deosebit interes practic şi teoretic. Astfel, din dioli se pot obţine o serie de combinaţii bifuncţionale, care au o aplicare vastă în farmaceutică. Din punct de vedere teoretic prezintă interes studiul mecanismului de reacţie şi datele obţinute pe baza acestuia în legătură cu substituţia hidroxililor cu halogenii, cît şi influenţa acestora asupra grupelor vecine.

Din studiul reacţiei dintre butandiolul-1,3 şi clorura de acetil, s-a stabilit că produsul de reacţie este un amestec de doi izomeri: 1-clor-3-acetoxibutanul, obţinut în proporţie de 60%, şi 1-acetoxi-3-clorbutanul, obţinut în proporţie de 40%.

O aprofundare a mecanismului de reacţie a condus la concluzia că prima etapă constă în acetilarea unei singure grupe OH, cu formare de 1-acetoxibutanol-(3). Prin adiţia unui proton, datorită perechii de electroni neparticipanţi ai oxigenului grupei hidroxil, scindare de apă şi ciclizare, apare drept produs intermediar un ion de carboniu ciclic, care în prezenţa anionului de clor se transformă în cei doi izomeri amintiţi.

Bartok, M., Kozma, B. şi *Apiok, J.* Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., nr. 12, dec. 1964, p. 2 192—2 197.

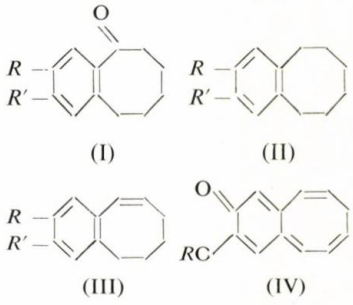
Anhidride cu interes farmacologic. I. Sinteza şi proprietăţile anhidridelor simetrice ale acidului 2-acetoxi-5-halobenzoic

Se descrie sinteza anhidridelor simetrice ale acidului 2-acetoxi-5-halobenzoic, folosind ca agent de condensare fosgen în prezenţă de piridină şi benzen anhidru. S-au efectuat o serie de determinări fizice şi fizico-chimice pentru caracterizarea produselor şi structurii acestora (determinări de mase moleculare, de constante de reţele, de densitate, de sisteme cristalografice etc.).

Ciampa, G. Ann. Chim. (Roma), **54**, nr. 10, 1964, p. 975—986.

Noi sisteme aromatice. I. Unele transformări în seria benzocicloheptenonei

În scopul determinării comportării eventual aromatice a unor compuşi conţinînd un ciclu de şapte atomi, cu trei duble legături, dar separat de funcţii cu oxigen acceptoare de electroni, s-au studiat unele reacţii ale benzocicloheptenonei (I, $R=R'=OCH_3$). Prin reducere cu $LiAlH_4$:



(I) (II) (III) (IV)

se obţine o benzocicloheptenă (II, $R=R'=OH$), care se fotobromurează în nucleu. Reducerea compusului (I) cu hidrură de bor şi sodiu duce la benzocicloheptadiena (III) ($R=R'=OCH_3$). Reducerea catalitică a compusului (III) duce la (II). Dimetilarea prealabilă a compusului (I) (ducînd la $R=R'=OH$) şi reducerea cu hidrură de bor şi sodiu a dihidroxicetonei, urmată de acetilare şi fotobromurare, duce la substanţe acidice nedefinite. Această cale s-a arătat nefolositoare pentru obţinerea compusului dorit (IV), a cărui sinteză se încearcă pornind de la aldehida hidroxiftalică.

Proctor, G. R. J. Chem. Soc., noiemb. 1964, p. 4 274—4 279.

O nouă metodă de sinteză a 5-clor-4,6-dihidroxipirimidinei

Heifeţ, G. M. şi *Hromov-Borisov, N. V.* J. Obsc. Him., **34**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 3 851—3 852.

Unele aspecte ale efectelor dizolvanţilor în chimie organică. Efectele dizolvanţilor asupra reactivităţii chimice

Baekelmans, P., Gielen, M. şi *Nasielski, J.* Ind. Chim. Belge, **29**, nr. 12, dec. 1964, p. 1 265—1 277.

Structura dimerului tetrafenilciclobutadienei

Pawley, G. S., Lipscomb, W. N. şi *Freedman, H. H.* J. Am. Chem. Soc., **86**, nr. 21, noiemb. 1964, p. 4 725—4 726.

Chimie anorganică

Unele probleme ale metalochimiei şi sinteza unor noi materiale anorganice

Se defineşte metalochimia drept ştiinţă bazată pe cele mai noi cuceriri ale chimiei anorganice, chimiei fizice, metalografiei, fizicii şi chimiei solidului, avînd drept scop aprofundarea problemelor legate de studiul metalelor, aliajelor şi compuşilor metalici. Se arată principalele direcţii ale metalochimiei şi se prezintă o sistematizare a unor proprietăţi fundamentale ale elementelor (razele atomice, potenţialul electric, potenţialul de ionizare), în funcţie de legea periodicităţii. Pe baza studierii acestor caracteristici devine posibilă crearea unei serii de noi compuşi anorganici cu proprietăţi variate.

Kornilov, I. I. Izv. Akad. Nauk SSSR, Metal. i Gorn. Delo, nr. 6, noiemb.-dec. 1964, p. 19—21.

Dinitrosildiclorura de molibden, dinitrosildiclorura de wolfram şi unii derivaţi ai acestora

Compuşii complecşi de nitrosil ai metalelor de tranziţie formează o mare clasă de compuşi, care prezintă o considerabilă diversitate a proprietăţilor chimice, fizice şi structurale. Se prezintă, pentru întîia oară, obţinerea compuşilor de nitrosil ai unor metale din grupa a VI-a (Cr, Mo, W). Compuşii $Me(NO)_2Cl_2$ şi $W(NO)_2Cl_2$ s-au preparat prin reacţia dintre ClNO cu $Mo(CO)_6$, respectiv $W(CO)_6$ în diclormetan, la temperatura camerei. Sînt substanţe reactive, de culoare verde-închis, care dau uşor compuşi de tipul $Me(NO)_2Cl_2L_2$, în care L este o amină, fosfină sau arsină. S-au determinat spectrele în infraroşu ale noilor compuşi.

Cotton, F. A. şi *Johnson, B. F. G.* Inorg. Chem., **3**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 1 609—1 612.

Morfologia şi proprietăţile hidroxidului de aluminiu hidratat

Cu ajutorul analizei termice diferenţiale s-au cercetat modificările care intervin în morfologia şi în proprietăţile fizice ale hidrargilitului în decursul transformării acestuia în corindon. S-a constatat că descompunerea reţelei cristaline a hidrargilitului şi formarea noii reţele cristaline au loc fără să intervină o schimbare a formei exterioare a cristalelor iniţiale de hidrargilit. Formarea germenilor de cristalizare a corindonului este întîrziată prin efectul stabilizator al grupelor oxidril remanente.

Wefers, K. Erzmetall, **17**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 583–591.

Compuşii pentavalenţi ai hexaclorowolframaţilor

Dickinson, R. N., Feil, E. Susam, Collier, F. N., Horner, W. W., Horner M. Sally şi *Tyree, S. Y.* Inorg. Chem., **3**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 1 600–1 603.

Substanţe pure — semiconductori

Utilizarea topirii zonare în cascadă la recristalizare

O purificare mai avansată decît cea obţinută prin topire zonară obişnuită se poate realiza prin efectuarea rafinării în cîteva etape, cuprinzînd încărcarea şi descărcarea materialului după schema numită «în cascadă». S-a realizat experimental purificarea unor bare de aluminiu după această schemă, atingîndu-se o puritate a materialului finit care depăşea limitele de sensibilitate a determinărilor analitice, controlul calităţii efectuîndu-se prin măsurători de rezistivitate.

Vigdorovici, V. N., Cernomordin, I. F. şi *Maricev, N.* Izv. Akad. Nauk, SSSR. Met. i Gorn. Delo, nr. 6, noiemb.-dec. 1964, p. 89–96.

Sinteză şi măsurători de conductivitate electrică a unor polimeri organici semiconductori derivaţi de la nitrili

Wildi, B. S. şi *Katan, J. E.* J. Polymer Sci, A **2**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 4 709–4 718.

Fotoconductivitatea antracenului

Raman, R., Azarraga, L. şi *Mc Glynn, S. P.* J. Chem. Phys., **41**, nr. 8, 15 oct. 1964, p. 2 516–2 523.

Creşterea epitaxială a soluţiilor solide omogene de GaAs-GaP

Hull, E. M. J. Electrochem. Soc., **111**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 1 295–1 296.

Industrie anorganică

Noi tehnici de deionizare bazate pe răşini schimbătoare de ioni slab electrolitice

Se prezintă o nouă tehnică de deionizare a apei bazată pe răşini schimbătoare de ioni slab electrolitice, în care un anionit slab bazic este folosit pentru transformarea acidităţii minerale a apei în alcalinitate şi un cationit slab acid, pentru a îndepărta această alcalinitate. Drept anionit slab bazic se foloseşte Amberlite IRA-68, care are un coeficient de selectivitate $K^{Cl}_{HCO_3}$ ridicat, iar drept cationit, Amberlite XE-232, datorită comportării sale cinetice şi de echilibru. Noul sistem permite deionizarea apelor salmastre (cu peste 2 000 p.p.m. substanţe dizolvate), prezentînd o serie de avantaje faţă de metodele de schimb ionic mai vechi.

Kunin, R. şi *Vassiliou, B.* Ind. Eng. Chem., Proces Design Develop., **3**, nr. 4, oct. 1964, p. 404–409.

Purificarea fină a amestecului de azot-hidrogen cu ajutorul zeoliţilor

Amestecul de azot-hidrogen, care serveşte drept gaz de sinteză la fabricarea amoniacului, conţine compuşi oxigenaţi (CO_2, CO, H_2O) care au o acţiune dăunătoare asupra catalizatorului. S-a experimentat purificarea gazului de sinteză într-o singură fază cu ajutorul zeoliţilor de tip CaA.

Experienţele au arătat că desorbţia maximă a compuşilor oxigenaţi necesită o temperatură de 350°C, o durată de desorbţie de circa 2 ore şi scăderea presiunii la 760 mm col. Hg utilizînd drept gaz de purjare azotul sau o parte din gazul de sinteză.

La 25–35°C şi 300 at, 1 m³ de zeolit poate purifica într-un singur ciclu 30 000 m³ gaz de sinteză. Punctul de rouă al gazului purificat scade la −65°C. Zeolitul poate servi însă — ca auxiliar al procesului de metanizare — la uscarea gazului de sinteză, avînd o capacitate de uscare de 60 000 m³ gaz/m³ zeolit.

Grudnikov, I. B. şi *Volf, M. B.* Him. i Tehnol. Topliv i Masel, **9**, nr. 11 noiemb. 1964, p. 38–41.

Electrochimie

Studiul producţiei electrochimice a clorului şi a sodei

Creşterea continuă a consumului de clor pentru producţia de materiale plastice şi dizolvanţi ridică probleme legate de utilizarea hidroxidului de sodiu, care se produce în cantităţi mari, concomitent cu clorul, prin electroliza clorurii de sodiu. Din această cauză s-au propus o serie de metode pentru obţinerea clorului, şi anume: *a)* scindarea acidului clorhidric pe cale chimică, *b)* sau pe cale electrochimică, *c)* transformarea hidroxidului obţinut prin electroliza clorurii de sodiu într-un produs cu utilizare directă: carbonat de sodiu, bicarbonat de sodiu, hidrosulfit de sodiu, sulfură de sodiu ş.a. Se arată că dintre căile arătate, cea mai convenabilă pare a fi producerea carbonatului de sodiu.

Balej, J., Paseka, J., Vondrok, J., Koudelka, V. şi *Regner, A.* Chem. Průmysl, **14/39**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 576–581.

Studiul electroliţilor de cobalt-nichel cu adaosuri de fosfit sau benzoat în vederea obţinerii unor depuneri magnetice

S-au studiat două băi de electroliză conţinînd săruri de cobalt şi nichel, pentru obţinerea unor depuneri magnetice cu o putere coercitivă între 200 şi 400 oerstezi. Într-una din băi drept agent activ s-a adăugat fosfit de sodiu (circa 6 g/l), iar în a doua — benzoat de sodiu (1–5 g/l). Ambele băi au avut o durată de funcţionare lungă; puterea coercitivă a depunerilor obţinute nu a fost practic influenţată de variaţiile mici de temperatură, *p*H, densitate de curent. În depunerile magnetice obţinute a fost identificată prezenţa a două faze: una, conţinînd aditivul corespunzător, cu granulaţie fină, amorfă; a doua — magnetică, cristalină, cu dimensiunile cristalelor pînă la 40 Å.

Elmore, G. V. şi *Bacos, P.* J. Electrochem. Soc., **111**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 1 244–1 248.

Metale neferoase şi rare

Adsorbţia telurului din soluţii sulfurice şi alcaline pe răşini de diferite structuri

În vederea extragerii telurului din minereuri cu răşini schimbătoare de ioni, s-au efectuat cercetări, folosind soluţii sintetice cu diferite concentraţii de KOH sau H_2SO_4 şi cu un conţinut de circa 1 g/l Te. Rezultate optime s-au obţinut în cazul soluţiilor acide pe răşina tip bază medie EDE-10P (7,09 mval/g) şi pe răşina tip bază medie VP1 (4,19 mval/g). În soluţiile alcaline concentrate, cea mai ridicată capacitate de adsorbţie o prezintă răşinile piridinice de tip bază tare, iar în soluţiile alcaline diluate — răşinile piridinice tip bază medie. Adsorbţia telurului din soluţii variază în funcţie de aciditatea sau alcalinitatea soluţiilor, timpul de contact cu răşina şi tipul anionitului folosit.

Timofeeva, V. K. şi *Laskarin, B. N.* Ţvetn. Metal, **37**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 81–84.

Extracţia azotaţilor pămînturilor rare cu alcooli saturaţi

S-au determinat şi s-au comparat coeficienţii de repartiţie ai azotaţilor de praseodim, samariu, holmiu şi yterbiu în cazul extracţiei cu alcooli: *n*-butilic, *n*-hexilic, *n*-heptilic, *n*-nonilic, izobutilic şi izoamilic, în funcţie de concentraţia acidului azotic în soluţia apoasă. S-a stabilit că coeficienţii de repartiţie cresc o dată cu creşterea concentraţiei acidului.

Comparînd gradul de extracţie obţinut la utilizarea diferiţilor alcooli, rezultă că la acidităţi scăzute extracţia şi separarea pămînturilor rare cu ajutorul alcoolului *n*-butilic decurg din punct de vedere practic la fel de bine ca şi cu tributilfosfat.

Belousov, E. A. şi *Hahaev, S. D.* J. Neorgan. Him., **9**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 2 659–2 662.

Radiochimie

Aplicarea metodei de cocristalizare pentru obținerea ^{111}Ag liber de suport din paladiu iradiat în pila atomică

Izotopul ^{111}Ag este larg utilizat în terapia abceselor și tumorilor bronșice și pulmonare. El se formează prin reacții nucleare pe paladiu, induse de neutroni sau deuteroni, și se separă ulterior de restul metalului iradiat. Se descrie o metodă nouă de separare a ^{111}Ag de țintele de paladiu, iradiate cu neutroni, printr-un procedeu combinat de cocristalizare și depunere electrolitică. Randamentele realizate sînt de peste 90%.

S-au efectuat măsurători asupra cocristalizării argintului pe NaCl. Paladiul a fost purificat prin extracție cu dizolvanți înainte de iradiere (în vederea îndepărtării Au și Ag). S-a obținut un preparat de ^{111}Ag de înaltă puritate chimică și radiochimică.

Micheev, N. B., Abdel-Rassoul, A. A. și *Fouad, H.* Z. Anorg. Allgem. Chem., **332**, nr. 3–4, oct. 1964, p. 209–215.

Mecanismul formării dialchilperoxizilor la oxidarea cu radiații a hidrocarburilor

Se studiază cinetica formării de hidroperoxizi și peroxizi la oxidarea, sub influența radiațiilor ionizante, a izooctanului și *n*-pentanului. La oxidarea izooctanului se formează în special hidroperoxidul terțiar de izooctil, valoarea $G(ROOH)$ fiind $1,07 \pm 0,05$ și nedepinzînd de concentrația de oxigen în domeniul $0,8.10^{-3} - 1,6.10^{-2} M$.

Formarea de peroxid, *ROOR*, începe la doze de $3-4.10^{10}$ ev/cm^3, la care concentrația de hidroperoxid atinge $0,6-0,7.10^{-3} M$. Principala parte a compușilor formați în fenol (alcooli, compuși carbanitici) păstrează scheletul de carbon al hidrocarburii inițiale; în special este utilizat radicalul care apare la ruperea unui atom de hidrogen. Numai acest radical are o viață suficient de lungă pentru a participa la reacțiile de formare a hidroperoxidului, radicalii fragmentari recombinîndu-se sau disproporționîndu-se.

Romanțev, M. F., Saraeva, V. V. și *Bach, N. A.* Dolk. Akad. Nauk SSSR, **159**, nr. 3, noiemb. 1964, p. 622–625.

Captura de electroni de aditivi acceptori la radioliza policlorurii de vinil

Koton, B. V., Jaloudkova, L. Dokl. Akad. Nauk SSSR, nr. 3, noiemb. 1964, p. 640–643.

Industrie organică

Sinteza acetonitrilului prin aminarea acetilenei în reactoare catalitice cu pat fix și cu pat fluidizat

S-a efectuat sinteza acetonitrilului, prin aminarea acetilenei cu amoniac, în reactoare cu pat fix și cu pat fluidizat, folosindu-se diferiți catalizatori de Cr-Cd, de Cr-Al, grafit și variindu-se viteza spațială, temperatura și compoziția amestecului de gaze reactante. Rezultatele obținute au arătat că, lucrîndu-se cu amestecuri echimoleculare de acetilenă și amoniac și cu viteze spațiale mari ($4.10^{-2} min^{-1}$), se obțin conversii ridicate în acetonitril, reactanții fiind practic complet transformați.

Se discută selectivitatea procesului și factorii care o influențează.

Massimilla, L., Russo, G. și *Di Lorenzo, A.* Chim. Ind. (Milano), **46**, nr. 12, dec. 1964, p. 1 436–1 444.

Valorificarea toluenului la acid benzoic

Se prezintă date referitoare la o instalație de oxidare a toluenului la acid benzoic, de 50 t/zi. Toluen, aer și catalizator (acetat de cobalt în soluție apoasă) sînt alimentați continuu la un reactor, agitarea internă fiind realizată atît prin aer cît și prin recircularea unei părți din material printr-un răcitor. Reacția are loc la 140–155°C și 6–8 at. Efluentul din reactor, conținînd 35% acid benzoic, este eliminat continuu, toluenul fiind antrenat cu vapori și reciclat. Acidul benzoic este separat din suspensia apoasă prin centrifugare și purificat prin cristalizare în trepte. Se obține acid benzoic de peste 99%, cu randament la oxidare de 92,5% și la purificare de 97%, producîndu-se 1 193 kg acid benzoic/toluen.

Messina, G. Petrol Refiner, **43**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 191–192.

Obținerea 4,4′-diclordifeniltriclormetilmetanului (DDT) în stare pură

Componenta activă a DDT tehnic o constituie 4,4′-diclordifeniltriclormetilmetanul, în timp ce izomerii 2,4′ și 2,2′ prezenți în cantități diferite (primul într-o cantitate apreciabilă, iar cel de-al doilea într-o proporție mică) nu au activitate insecticidă, proporția lor față de izomerul 4,4′ putînd ajunge pînă la 30%. Aceste componente inactive pot fi însă folosite ca substanțe intermediare pentru o serie de produse organice foarte importante (coloranți, rășini sintetice etc.). Din acest motiv purificarea 4,4′-diclordifeniltriclormetilmetanului de amestecul celor doi izomeri amintiți prezintă o importanță economică mare.

În acest sens s-a pus la punct o metodă eficace de purificare, prin dizolvarea selectivă a izomerilor inactivi în clorura de metilen la 20–30°C. După amestecarea produsului tehnic în dizolvant timp de 5–10 min, izomerul 4,4′ se separă prin filtrare, obținîndu-se un produs cu o puritate de 98–99% și cu o activitate de 1,3–1,4 ori mai mare decît cea a produsului inițial.

Antikov, A. P. J. Prikl. Him., **37**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 2 509–2 513.

Rectificarea industrială a oxidului de etilenă

Se expun procedeele industriale de rectificare a oxidului de etilenă, produs prin procedeul cu clor, și se arată rezultatele obținute prin utilizarea unei noi metode de rectificare. Metoda se bazează pe folosirea unei coloane de rectificare cu o coloană laterală, menită să separe impuritățile avînd temperatura de fierbere intermediară, între cea a oxidului de etilenă și cea a amestecului binar apă — derivați cloruranți ai etilenei. Materia primă supusă rectificării conține 23,4% oxid de etilenă, 5,3% clorură de etilenă, 70,2% apă și alte impurități. În mod curent se obține un produs finit cu o puritate de circa 99%, cu un conținut de aldehidă acetică de 0,2–0,5%, cantitatea minimă de aldehidă acetică putînd fi de 0,009%. Se dau schemele instalațiilor.

Majewski, J. Przemysl Chem., **43**, nr. 12, dec. 1964, p. 655–657.

Chimie macromoleculară

Polimerizarea anionică a vinilcetonelor

Se studiază polimerizarea stereospecifică a unei serii de vinilcetone, ca de exemplu metil-, fenil- și metilizopropenilcetona, în prezența catalizatorilor anionici.

Astfel, polimetilvinilcetona cristalină cu un grad avansat de stereospecificitate a fost obținută pe bază de tetraetil-zinc-calciu sau zinc-stronțiu sau bromură de fenilmagneziu. Acest polimer formează cu ușurință sferulite, și se topește la aproximativ 160°C. Spre deosebire de alți compuși vinilici, metilvinilcetona poate forma polimeri cristalini și în prezența unor catalizatori organometalici, ca: trietilaluminiu, dietilzinc și dietilcadmiu ca atare, fără adaosul unor cocatalizatori. Pe baza unor studii de copolimerizare s-a stabilit că polimerizarea metilvinilcetonei în prezența acestor compuși decurge după un mecanism anionic.

Polimerizarea fenilvinilcetonei și a metilizopropenilcetonei s-a efectuat cu aceiași catalizatori organometalici. Dacă polifenilvinilcetona obținută cu acești catalizatori nu se caracterizează printr-un grad de cristalinitate mai mare decît polimerul cunoscut pînă acum, polimetilizopropenilcetona obținută în prezență de dietilzinc sau a sistemelor complexe amintite prezintă un grad de cristalinitate foarte avansat.

Tsuruta, T., Fujio, R. și *Furukawa, J.* Makromol. Chem., **80**, dec. 1964, p. 172–184.

Reacția dintre hexametilciclotrisilazanul și trietilaluminiu

S-a stabilit că hexametilciclotrisilazanul reacționează cu trietilaluminiul ca și aminele. Prima etapă a reacției dintre aceste două componente (la 20–30°C) constă în formarea unui produs de adiție, care, ulterior, suferă o condensare intramoleculară, însoțită de legarea de

etan şi obţinerea unui compus care se caracterizează prin legătura $>N-Al<$, ca şi în cazul reacţiei dintre trialchilaluminiu şi amine. Acest compus adiţionează coordinativ o nouă moleculă de hexametilciclotrisilazan, după care are loc condensarea ca mai înainte, cu participarea celui de-al doilea radical etilic. Pentru a se obţine pe această cale un produs polimer cu o masă moleculară de ~ 860, este necesară o încălzire a masei de reacţie la 250°C.

S-a obţinut o diversitate de polimeri de acest tip, variindu-se raportul molar dintre reactanţi şi temperatură.

Jinkin, D. I., Malnova, G. N., Gorislavsceia, J. V. şi *Sobolevski, M. V.* Plasticeskie Massî, nr. 12, dec. 1964, p. 17–19.

Polimerizarea în sistemele structurate

Se prezintă unele aspecte importante ale procesului de polimerizare în sistemele structurate (monomeri solizi, complecşi cristalini ai monomerilor cu alte substanţe, săruri de monomeri, adsorbţia pe sorbanţi solizi etc.). După o scurtă trecere în revistă a metodelor de iniţiere a polimerizării (metoda radiochimică, fotochimică, termică, mecanică, metoda fasciculelor moleculare etc.), se discută cinetica de polimerizare în legătură cu structura cristalină şi fazică a monomerului, rolul transformărilor fazice în polimerizarea sistemelor structurate şi influenţa reţelei cristaline asupra structurii şi orientării macromoleculelor, formate în cursul polimerizării.

În încheiere se fac unele consideraţii asupra mecanismului actelor elementare şi a cineticii de polimerizare în sistemele structurate.

Karghin, V. A. şi *Kabanov, V. A.* J. Vses. Him. Obscestva im. D. I. Mendeleeva, **9**, nr. 6, noiemb.-dec. 1964, p. 602–619.

Relaţia dintre viscozitate şi masa moleculară pentru polimeri inferiori. I. Polidimetilsiloxanul şi poliizobutilena

Studiul viscozimetric al polimerilor cu mase moleculare mici, şi anume de ordinul a 10^3-10^4, este îngreuiat prin faptul că pentru astfel de valori metodele uzuale de măsurare a masei moleculare (osmometrie şi difracţia luminii) dau erori experimentale importante. Prin punerea la punct a unei metode perfecţionate de măsurare a maselor moleculare, în limitele amintite, cu un osmometru perfecţionat, s-a putut extinde studiul proprietăţilor macromoleculelor în soluţii asupra unor polimeri cu masă moleculară mică.

Astfel a fost studiată relaţia $[\eta] - M$ la 25°C pentru fracţiunile cu masă moleculară joasă a polidimetilsiloxanului în toluen şi a poliizobutilenei în diizobutilenă. S-a stabilit că exponentul a al ecuaţiei Kuhn-Houwink devine egal cu 0,5 sub o anumită limită a masei moleculare a polimerului care depinde de acesta şi de natura dizolvantului. Pentru această valoare a lui a viscozitatea intrinsecă $[\eta]$ este aproape independentă de dizolvant.

Bianchi, U., Dalpiaz, M. şi *Patrone, E.* Makromol. Chem., **80**, dec. 1964, p. 112–119.

Copolimerizarea divinilbenzenului cu monomeri monovinilici

Se prezintă relaţiile de compoziţie pentru copolimerizarea monomerilor vinilici cu monomeri divinilici care nu pot suferi ciclizarea sau propagarea alternativă inter-intramoleculară. Aceste relaţii au fost deduse atît pentru cazul general, incluzînd reacţii de reticulare, cît şi pentru cazul aproximativ în care concentraţia în grupări laterale nesaturate nu pare a fi afectată de reacţiile de reticulare. În cazul general, ecuaţia de compoziţie are o complexitate asemănătoare celei pentru sistemele de copolimerizare ternare. În cazul aproximativ, ecuaţia este aproape identică cu cea pentru sisteme de copolimerizare binare:

$$\frac{d[m_1]}{d[m_4]} = \frac{(\gamma_1[M_1] + [M_4])[M_1]}{([M_1] + \gamma_2[n_4])[M_4]}$$

în care M_4 este comonomerul vinilic, iar M_1 este dubla legătură a unui monomer divinilic nereacţionat, avînd duble legături echivalente. Astfel $[M_1]$ este concentraţia molară a dublelor legături ale monomerului divinilic ($\gamma_1 = k_{11}/k_{14}$, $\gamma_2 = k_{44}/k_{41}$).

Gibbs, W. E. J. Polymer Sci. **A2**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 4 809–4 814.

Despre polimerizarea stereospecifică a metacrilonitrilului şi a omologilor săi superiori

S-a studiat polimerizarea anionică stereospecifică, în prezenţă de diferiţi compuşi organo-metalici, a metacrilonitrilului şi a omologilor săi superiori: α-etilacrilonitril, α-*n*-propilacrilonitril şi α-*i*-propilacrilonitril. Catalizatorii cei mai stereospecifici s-au dovedit a fi compuşii organo-metalici de magneziu, beriliu şi litiu. Din compararea datelor respective rezultă că temperaturile de topire a polimerilor nitrilici sînt cu 70–120°C superioare celor ale poli-α-olefinelor izotactice corespunzătoare.

Se fac o serie de consideraţii asupra mecanismului anionic coordinat în faza omogenă a acestor polimerizări şi se demonstrează coordinarea monomerului la catalizator prin dizolvarea catalizatorului de către monomer, prin apariţia unor colorаţii intense în soluţie, care precede polimerizarea, şi prin influenţa exercitată de baze Lewis.

Nu s-a reuşit, încă, stabilirea tipului de stereoregularitate a polimerilor omologilor superiori ai metacrilonitrilului.

Natta, G. şi *Dall'Asta, G.* Chim. Ind. (Milano), **46**, nr. 12, dec. 1964, p. 1 429–1 455.

Polimerizarea stirenului în emulsie, stabilizată cu amestecul de emulgatori bicomponente

S-a studiat polimerizarea în emulsie a stirenului, stabilizată cu amestecuri de doi emulgatori pe bază de săruri ale acizilor graşi cu o lungime variabilă a catenei anionului, precum şi de săruri ale acizilor graşi în amestec cu nekalul. Polimerizarea s-a efectuat la temperatura de 50±0,1°C, raportul monomer: apă fiind 1:9, concentraţia emulgatorilor 0,02 mol/l. Ca iniţiator s-au folosit persulfatul de potasiu şi hidroperoxidul de 1,1-difeniletan.

S-a constatat că viteza procesului de polimerizare şi masa moleculară a polimerilor formaţi cresc cu cît deosebirea între lungimea catenei anionului din emulgator este mai mare. Raza medie a particulelor latexurilor sintetice obţinute scade în măsura în care emulgatorii prezintă modificări ale proprietăţilor lor coloidale în amestecurile respective.

Ivancev, S. S., Iurjenko, A. I. şi *Solomko, N. I.* Kolloidn. J., **26**, nr. 6, noiemb.-dec. 1964, p. 670–674.

Determinarea stării de ordinare a policaprolactamei prin spectroscopie în infraroşu

Din benzile de absorbţie ale spectrelor în infraroşu ale unor probe diferite de policaprolactamă se determină gradul de ordinare. Valoarea acestui grad depinde de benzile de absorbţie folosite pentru calcul. Cele mai mici valori se obţin cînd se compară extincţiile la 980 şi 963 cm^{-1}. La 963 cm^{-1} absorb numai domeniile cu gradul de ordinare cel mai înalt; benzile la 1 030, 933 şi 835 cm^{-1} introduc treptat domenii cu grad de ordinare mai scăzut. Măsurători dicroitice permit atribuirea diverselor benzi la anumite tipuri de legături.

Ruscher, G. şi *Deschant, J.* Faserforsch., Textiltech. **15**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 542–545.

Dependenţa cineticii procesului de cristalizare a polietilenglicoltereftalatului de masa moleculară

Cristalizarea unor fracţiuni de polietilenglicoltereftalat cu grade de polimerizare 35–265 a fost studiată pe intervalul de temperatură 100–255°C. Gradul de cristalinitate a fost măsurat prin determinarea gradientului de densitate, într-o coloană de 1 m, cu lichid de gradient dicloretan-tricloretilenă. Masa moleculară influenţează mult cinetica procesului de cristalizare. Rezultatele sînt discutate în termenii ecuaţiei Avrami: $\vartheta = e^{kt^n}$ (ϑ — fracţiunea de substanţă necristalină la timpul t, t — timpul de cristalizare, k — constanta de cristalizare, n — coeficientul constant).

Turska, E. şi *Przygocki, W.* Faserforsch. Textiltech., **15**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 561–565.

Adiţia nucleofilă la poliesteri nesaturaţi

Nikitina, V. I., Izmailova, M. I., Kurguzova, A. M. şi *Pudovik, A. N.* Vîsokomolekul. Soedin., **6**, nr. 12, dec. 1964, p. 2 145–2 149.

INFORMAȚII ECONOMICE

În India, la Chembur, în apropiere de Bombay a fost pusă în funcțiune la sfîrșitul anului trecut o uzină modernă de medicamente de sinteză. Printre produsele principale ale noii uzine figurează sarea de calciu a benzoil PAS-ului.

★

În cadrul celui de-al patrulea plan de dezvoltare economică a Indiei se preconizează o largă integrare a industriei de îngrășăminte azotoase în cadrul industriei petrochimice cu valorificarea subproduselor acestei ramuri. În industria sodei, la o creștere a capacității de producție cu o unitate de 200 000 t/an, se consumă anual 60 000 t amoniac, care se recuperează sub forma unei cantități de 200 000 t anual clorură de amoniu. La o instalație de cracare a benzinei cu ajutorul vaporilor de apă, pentru obținerea a 60 000 t/an etilenă rezultă în paralel gaze de sinteză în cantități corespunzătoare obținerii a 50 000 t/an amoniac. În prezent, aceste gaze servesc drept combustibil pentru instalația de cracare, dar ele pot fi înlocuite cu alte subproduse de rafinărie. La piroliza produselor petroliere pentru obținerea acetilenei pentru o capacitate de producție de 30 000 t/an acetilenă rezultă gaze de sinteză pentru o instalație de 50 000 t/an amoniac. În fabricarea caprolactamei, la o capacitate de producție de 25 000 t, cît se prevede a se atinge în India la nivelul anului 1970, rezultă o producție de sulfat de amoniu de 120 000 t/an.

În fabricarea acidului cianhidric pentru metacrilați, la un necesar de 5 000 t/an HCN sînt necesare circa 4 500 t/an amoniac, dintre care circa o treime este recuperată sub formă de sulfat de amoniu, circa 7 000 t.

La fabricarea acrilonitrilului din propilenă și amoniac apare avantajos ca din cele 1,3 t/t amoniac, circa 75% să fie recuperat sub formă de sulfat de amoniu. În acest sens, la o instalație de 10 000 t/an acrilonitril va rezulta o producție de 20 000 t/an sulfat de amoniu. Ținînd seamă de toate aceste integrări și recuperări pe ansamblul economiei indiene se apreciază că se vor recupera circa 90 000 t/an amoniac.

Experții indieni apreciază că prin aplicarea acestor integrări și prin construirea unor unități mici de amoniac de 120 t/zi — tip Ammopac — cu un cost de 1,8 mil. $/instalație propriu-zisă, se obține amoniacul cu un preț de cost de 29—35 $/t față de 30—32 $/t cît revine costul tonei de amoniac în instalații de 5—10 ori mai mari, rezolvîndu-se astfel problema fabricării îngrășămintelor azotoase în India în condiții economice.

★

Japonia a acordat Indiei un credit de 60 mil. $, care constă în livrarea de utilaje pentru uzinele de îngrășăminte chimice de la Gorakhpur și Gujarat. Tehnologia și utilajele sînt livrate de firma Toyo.

★

În India s-a construit una dintre cele mai mari uzine de nitrofosfat din lume, la Trombay, cu o capacitate de producție de 330 000 t/an .

★

În U.R.S.S. planul producției globale industriale pe anul 1964 a fost realizat cu succes, marcînd o creștere de 7,8% în comparație cu anul 1963. Pentru anul 1965 se prevede o creștere de 8,1% în raport cu anul 1964.

Producția industriei chimice va crește în anul 1965 cu 15% în raport cu anul 1964, cea a industriei petrolului cu 11%, iar cea a energiei electrice cu 12,5%.

În cadrul industriei chimice indicele cel mai mare de creștere în anul 1965, în raport cu 1964, îl prezintă industria materialelor plastice și a rășinilor sintetice cu 28%, urmată de cea a cauciucului sintetic cu 24%. Un alt sector cu o puternică dezvoltare îl constituie producția îngrășămintelor chimice.

Pentru anul 1965 se prevede o creștere a producției cu 31% față de anul 1964, urmînd să se producă 33,5 mil. t îngrășăminte. În anul 1965 se prevede aplicarea unor măsuri importante în dezvoltarea bazei miniere pentru producția de îngrășăminte chimice. Printre acestea figurează deschiderea unor noi mine, cu o capacitate totală anuală de producție de peste 4 mil. t apatită în regiunea Murmansk, și mărirea capacității de producție a minelor de potasă din Bielorusia, la o producție de 3 mil. t/an. La Pavlodar, în Kazahstan, se preconizează construcția unei importante uzine pentru producerea îngrășămintelor chimice.

În anul 1965 producția de fibre chimice va atinge 416 000 t, ceea ce va permite să se fabrice mai multe țesături de calitate bună și la un preț de cost mai redus.

Planul de dezvoltare a economiei naționale a Uniunii Sovietice pe anul 1965 prevede o producție de țiței de 242 mil. t și o producție de 128 miliarde m^3 gaze naturale. Prin atingerea acestor niveluri de producție ponderea petrolului și a gazului natural în balanța de combustibil a țării va atinge 53%.

Creșteri importante de producție se prevăd a fi realizate în cursul anului 1965 și la producția de aluminiu, plumb, cupru, zinc, nichel și a altor metale neferoase și metale rare.

De asemenea, în anul 1965 se prevăd pentru prima dată o creștere importantă a noilor capacități de producție în industria celulozei și hîrtiei, precum și o creștere a producției de celuloză cu 20% și a celei de hîrtie cu 12%. O uzină de celuloză de mare capacitate, precum și o fabrică de carton vor fi puse în funcțiune la Bratsk, iar capacitățile de producție ale complexului de la Kotlas se vor dubla. Fiecare dintre aceste două unități vor produce peste o jumătate de milion t de celuloză pe an.

În anul 1965 industria grea va livra materii prime și materiale pentru producția bunurilor de larg consum. În acest sens, industria chimică va livra industriei ușoare cantități sporite de materii prime pentru țesături, îmbrăcăminte, încălțăminte și alte produse de uz curent.

Investițiile din fondurile statului vor atinge în anul 1965 38,4 miliarde ruble. În acest an vor fi puse în funcțiune capacități de producție de două ori mai mari decît în anul trecut în industria siderurgică, capacități mai mari de două ori și jumătate în industria materialelor plastice și a rășinilor sintetice și de 1,6 ori mai mari în industria fibrelor chimice, în comparație cu cele puse în funcțiune în anul 1964. Productivitatea muncii în întreaga industrie în comparație cu anul 1964 este prevăzută a crește cu 5,7%.

★

Investițiile acordate industriei chimice din U.R.S.S. sporesc an de an. Media creșterii anuale a investițiilor în ultimii șase ani a fost de 27%, iar în anul 1964 de 37%. În anul 1965, investițiile capitale în industria chimică vor crește cu 15,6% față de anul 1964. În anii 1962—1964 în U.R.S.S. au fost construite peste 400 de uzine și secții de produse chimice.

Uniunea Sovietică colaborează cu succes cu firme engleze, franceze, japoneze și vest-germane în vederea achiziționării de utilaj chimic din străinătate.

★

În Turcia se preconizează ca în cursul primului plan de dezvoltare economică să se construiască un complex petrochimic în valoare de circa 20 mil. lire englezești, cu concursul și participarea unor firme străine.

★

În R. F. Germană, firma BASF își extinde capacitatea de producție a esterilor acrilici pe baza procedeului existent prin reacția dintre alcooli și acidul acrilic. Acidul acrilic se formează pe loc din acetilenă, oxid de carbon și apă în mediu de tetrahidrofuran, la presiuni între 60 și 200 at. Catalizatorul folosit este bromura de nichel în concentrație de 0,1%. La amestecul de tetrahidrofuran și acetilenă se adaugă apă și catalizator și se introduc în reactor în care se introduc, de asemenea, oxid de carbon și un amestec de bioxid de carbon—acetilenă. Din reactor masa de reacție este trecută printr-o coloană de degazare din care se separă și se recuperează acetilena și oxidul de carbon nereacționate. Soluția de acid acrilic — tetrahidrofuran trece printr-o coloană de distilare pentru separarea mediului de reacție care se recirculă. În acest procedeu, din prețul de cost al acidului acrilic obținut, 31% reprezintă costul acetilenei, iar dacă acesta poate concura cu procedeul de oxidare directă a propilenei depinde numai de prețul de cost al acetilenei.

★

În cursul anului trecut, în S.U.A., Societatea Shell Oil a instalat la rafinăria de la Houston prima instalație de extracție cu sulfolan din S.U.A. pentru extracția benzenului, toluenului și xilenilor. Noua instalație va înlocui o instalație de distilare extractivă a acestor hidrocarburi cu ajutorul fenolului. Prin extracție cu sulfolan, calitatea hidrocarburilor extrase se îmbunătățește. Astfel, puritatea toluenului extras prin acest procedeu atinge 99,9% față de 99,7%, cît rezultă prin vechiul procedeu.

★

Instalația de fabricare a clorurii de vinil, care se construiește în Franța la Pavarex, cu o capacitate de producție de 15 000 t/an, folosește procedeul de oxiclorurare a etilenei pe baza unei licențe obținute de la Etil Corporation, S.U.A. Această instalație va fi pusă în funcțiune pînă la începutul anului 1967.

★

La Kansas City — Florida (S.U.A) se construiește un complex de îngrășăminte chimice, ale cărui investitii sînt estimate la peste 20 mil. $. În profilul acestui complex intră o instalație de acid sulfuric, de acid fosforic, de superfosfat triplu și de fosfat de amoniu. Materiile prime necesare (sulful, fosforul și amoniacul) nu vor fi fabricate pe aceeași platformă industrială, ci achiziționate.

★

În baza unui contract încheiat între R. P. Ungară și Canada, aceasta urmează să livreze în acest an 100 000 t sulf. Tot în acest an Canada va exporta țărilor din vestul Europei 60 000 t sulf.

★

În R. P. Ungară s-a pus în funcțiune un atelier experimental pe lîngă Fabrica de alumină de la Almasfüzito, pentru punerea la punct a unui procedeu economic de extracție a fierului din nisipurile roșii rezultate de la fabricarea aluminei. Experimentările făcute au dovedit că acesta poate fi extras prin separare magnetică după un tratament termic prealabil. După extracția fierului se poate extrage alumină și potasă din subprodusul rezultat.

★

În cursul trimestrului IV al anului trecut, Departamentul de Comerț S.U.A. a aprobat acordarea a 101 de licențe țărilor socialiste, după cum urmează:

— R. P. Bulgare pentru construcția, montajul, întreținerea și punerea în funcțiune a unei instalații de acrilonitril.

— R. S. Cehoslovace pentru proiectarea, construcția și punerea în funcțiune a unei instalații pentru chimizarea bioxidului de carbon, a unei instalații de uree, a dispozitivelor de transport și depozitare a sulfului lichid și a unei instalații de polipropilenă.

— R. D. Germane pentru proiectarea, montajul, întreținerea și punerea în funcțiune a unei instalații de amoniac și a unei instalații pentru nitril acrilic.

— R. P. Ungare pentru construirea, montarea și punerea în funcțiune a unei instalații pentru fabricarea nylonului și pentru anumite faze din sinteza amoniacului.

— R. P. Polone pentru construirea, montarea și punerea în funcțiune a unei instalații de

amoniac, a unei instalații de azotat de amoniu, precum și pentru o instalație de acid fosforic.

— U.R.S.S. pentru montajul și punerea în funcțiune a unei instalații pentru fabricarea nitrilului acrilic și procesul tehnologic pentru fabricarea policlorurii de vinil și pentru montajul și punerea în funcțiune a unei instalații pentru acid fosforic și îngrășăminte fosfatice. Proiectarea și construcția unei instalații pentru fabricarea fibrelor poliesterice, precum și proiectarea și construcția unei instalații pentru caprolactamă.

★

Firma vest-germană Zahn a contractat cu R. P. Ungară livrarea unei instalații pentru fabricarea bicromatului și a sulfurii de sodiu. Aceeași firmă a contractat livrarea unei instalații de fabricare a carbonatului de sodiu, cu o capacitate de producție de 43 000 t/an, în Pakistan.

Capacitatea de producție a instalației de bicromat este de 20 t/zi. Avantajul procedeului Zahn constă în valorificarea cromului existent în minereuri în proporție de 95% cu ajutorul unui singur cuptor, fără adaos de var sau alți diluanți. Este de semnalat faptul că aceeași firmă a pus la punct la nivel semiindustrial un procedeu de obținere în soluție a cromaților alcalini la o înaltă puritate fără cristalizare, printr-o purificare cu ajutorul unor rășini schimbătoare de ioni.

★

Oamenii de știință sovietici au descoperit importante zăcăminte noi care pot fi valorificate pe cale chimică. Astfel, rezervele de fosforite găsite la Gornaia Sboria sînt estimate la 21,5 mil. t și sînt suficiente pentru a acoperi nevoile de îngrășăminte fosfatice ale Siberiei pe timp de mai multe decenii. Alte zăcăminte similare au fost descoperite la Kuzuet Alatan.

De asemenea, s-au descoperit importante zăcăminte de săruri de potasiu în Siberia, pe o suprafață care atinge 1 mil. km². Un alt mare zăcămînt de fosfați a fost descoperit în deșertul Kizil-Kum în Asia Centrală, regiune din care se exploatează în prezent gaze naturale, grafit și cuarț.

★

La Geleen, în Olanda, se va începe construirea unei uzine pentru fabricarea *L*-lizinei sintetice pornind de la caprolactamă pe baza cercetărilor efectuate în laborator începînd din anul 1958 și într-o stație-pilot începînd din anul 1960. Se apreciază că lizina obținută prin acest procedeu va fi mai economică.

★

R. P. Ungară a contractat cu grupul belgian Evard Coppir-Rust livrarea unei uzine de amoniac cu o capacitate de producție de 100 000 t/an, care urmează a fi pusă în funcțiune pînă la sfîrșitul anului 1967, la Petfurdo.

Procedeul folosit este Stamicarbon. O parte dintre utilaje vor fi livrate de către firme franceze. O altă instalație, care urmează a fi construită pe aceeași platformă industrială, este o fabrică de uree care va fi alimentată de o uzină de amoniac, cu o capacitate de producție de 160 000 t/an contractată cu o altă firmă.

Ureea va fi fabricată prin procedeul Stamicarbon, cu ajutorul căruia s-au construit în ultimii 10 ani 33 de uzine în 22 de țări, cu o capacitate totală de 3,4 mil. t, dintre care, cea mai mare, cu o capacitate de producție de 1 800 t/zi, a fost contractată cu R. P. Bulgaria.

★

Procedeul japonez Kureha de fabricare a clorurii de vinil a fost concesionat recent și unei firme franceze pentru o instalație de 25 000 t/an. Firma engleză ICI este, de asemenea, interesată în construirea unei uzine de 150 000 t/an clorură de vinil, tot prin același procedeu.

★

În R. P. Mongolă va începe în acest an construcția unui mare complex biochimic modern, care va fi realizat cu ajutorul asistenței tehnice și utilajelor livrate de R. P. Ungară. Acest complex va fi amplasat pe valea rîului Tola, în apropiere de Ulan-Bator. Complexul va cuprinde 28 de construcții alcătuite din hale de fabricație, depozite, magazii, laboratoare etc. În cadrul acestui complex se vor produce vaccinuri și alte preparate de uz veterinar, precum și antibiotice folosite în creșterea șeptelului. În cadrul complexului se prevede crearea unui centru de cercetări științifice și de experimentare a produselor de uz zooveterinar.

★

În anul 1964, industria chimică poloneză de acid sulfuric a atins o producție de peste 1 mil. t, ceea ce marchează o creștere de peste 100 000 t, în raport cu anul 1963. Industria poloneză de acid sulfuric nu numai că acoperă nevoile interne în acest sector, dar produce și importante cantități pentru export.

★

În R. S. F. Iugoslavia au început încă din anul trecut lucrările pentru construirea unei uzine de zinc electrolitic la Trepca. Această uzină va dispune de o capacitate de producție de 30 000 t/an zinc electrolitic anual, 4 000 t/an aliaje de zinc, 85 t/an cadmiu și 67 000 t/an acid sulfuric.

★

Încă din anul trecut în R. P. Polonă s-au construit și pus în exploatare cisterne de cale ferată pentru transportul sulfului lichid produs la Tarnsbrzeg.

★

Planul septenal sovietic prevede o dezvoltare impetuoasă a industriei de detergenți și materii grase.

În anul 1965, datorită creșterii producției de acizi grași sintetici de natură petrochimică, este posibil ca o cantitate de circa 400 000 t grăsimi animale și uleiuri vegetale să fie puse la dispoziția populației în scopuri comestibile.

La sfîrșitul anului 1965, 40% din materiile grase folosite în industria săpunului vor fi acizi grași sintetici obținuți prin oxidarea diverselor produse petroliere. Se indică că prețul de cost al acizilor grași sintetici revine la circa 70% din prețul uleiului de bumbac, care este în prezent una dintre principalele materii prime din U.R.S.S. folosite la fabricarea săpunului menajer.

★

Producția de alcooli grași a R.F.G. a crescut cu 25% în anul 1964 prin intrarea în funcțiune a noilor instalații ale Uzinelor Henkel de la Düsseldorf, atingînd 300 000 t/an.

★

Producția de fosfați a Israelului a atins 750 000 t în anul 1964 prin intrarea în funcțiune a uzinei de la Oron, în nordul provinciei Neghev. Noua uzină are o capacitate de 500 000 t fosfați/an, de concentrație avansată (35—38% P_2O_5). Încă în anul 1963 Israelul a exportat 150 000 t fosfați.

★

În S.U.A. producția de ierbicide este în continuă creștere. În anul 1963 s-a atins o producție-record de 72 000 t, ceea ce reprezintă un spor de 15% față de anul 1962.

Din cele 72 600 t ierbicide produse în anul 1963, 22 675 t reprezintă producția de diclordon sodic (2,4-D) și 4 535 t 2,4,5-T.

★

Bioxidul de sulf a găsit în S.U.A. o nouă întrebuințare, fiind folosit direct ca îngrășămînt agricol. Injectat direct în pămînt, el dă rezultate surprinzătoare.

Folosit în proporții de 0,00025% el a dublat recolta de grîu pe întreaga întindere a terenului experimental.

Se prevede folosirea concomitentă a bioxidului de sulf și a amoniacului lichefiat ca îngrășăminte agricole de foarte mare eficacitate.

★

Cercetările efectuate la Universitatea din Mayence au dovedit toxicitatea uleiurilor epoxidate; astfel s-a constatat că pentru uleiul de soia epoxidat, toxicitatea crește o dată cu gradul de epoxidare.

Încercările făcute pe șoareci arată că o doză de ulei epoxidat echivalentă la 5 mg/zi oxigen, legat la puntea epoxidică, oprește creșterea animalului tînăr. O doză de 45 mg/zi administrată timp de 8 zile produce moartea la 80% din cobai.

Ținînd seama de folosirea tot mai largă a uleiurilor epoxidate, atît pentru stabilizarea PVC cît și la fabricarea detergenților, comunicarea cercetătorilor de la Universitatea din Mayence constituie un semnal de alarmă.

★

Capacitatea mondială de prelucrare a uleiului de tall a fost în anul 1964 de 608 000 t, în timp ce disponibilitățile de ulei de tall au fost de 618 000 t.

Datorită dezvoltării industriei de prelucrare a uleiului de tall în țările socialiste și scandinave, capacitatea de prelucrare va crește în anul 1965 la 825 000 t, față de un disponibil probabil de 860 000 t.

★

La 26 ianuarie 1965 a intrat în funcțiune marea rafinărie de la Barauni, din India. La montarea rafinăriei de la Barauni, Republica Populară Romînă a contribuit prin livrarea unei instalații de solventare a petrolului cu bioxid de sulf.

La inaugurarea rafinăriei a participat și o delegație guvernamentală romînă condusă de Mihail Florescu, ministrul industriei petrolului și chimiei.

INFORMAȚII ECONOMICE

Consumul de îngrășăminte agricole în Franța pe anii 1963—1964 reprezintă o creștere cu 6% față de anii 1962—1963, după cum urmează:

- îngrășăminte pe bază de fosfor 4 270 100 t;
- îngrășăminte complexe 4 630 300 t;
- îngrășăminte pe bază de azot 1 900 000 t;
- îngrășăminte pe bază de potasiu 1 460 000 t.

În ceea ce privește consumurile de îngrășăminte în diferitele campanii agricole și pe compuși chimici, acestea sînt următoarele:

1. *Acid fosforic*

Anul	Consum P_2O_5, mii t	Creșterea consumului față de anul precedent, %
1960—1961	964	—
1961—1962	1 060	10
1962—1963	1 123	6
1963—1964	1 225	9

Creșterea consumului îngrășămintelor fosforice este generală (superfosfați, superconcentrate, fosfați de amoniu etc.).

2. *Îngrășăminte pe bază de azot*

Anul	Consum N_2, mii t	Creșterea consumului față de anul precedent, %
1960—1961	462	—
1961—1962	514	10
1962—1963	527	3
1963—1964	576	10

Creșterea consumului de îngrășăminte pe bază de azot s-a făcut pe seama azotatului de amoniu și a ureei. Producția de azotat de calciu și sulfat de amoniu nu a variat sensibil.

Se remarcă că azotatul de amoniu de concentrație mărită înlocuiește tot mai mult pe cel de concentrație scăzută.

3. Îngrăşăminte pe bază de potasiu

Anul	Consum produs finit, mii t	Creşterea consumului faţă de anul precedent, %
1960—1961	1 256	—
1961—1962	1 382	10
1962—1963	1 400	1,5
1963—1964	1 460	4

4. Îngrăşăminte compuse

Anul	Consum de produs finit, mii t	Creşterea consumului faţă de anul precedent, %
1960—1961	2 606	—
1961—1962	3 975	10
1962—1963	4 342,5	9
1963—1964	4 630,3	6

Creşterea principală a consumului de îngrăşăminte compuse s-a făcut pe seama îngrăşămintelor complexe granulate şi a celor potasice de concentraţie înaltă.

Procedeul Vidal de fabricare a materialor expandate, bazate pe răşini fenolice

În cursul unor mari incendii, care au cuprins unele imobile moderne, s-a putut constata că anumite panouri din spumă sintetică, care se utilizează la construcţia acestor clădiri, înlesnesc şi activează chiar arderea; ele constituie deci un pericol permanent.

Pentru a atenua acest pericol, s-au întreprins în ultimii ani cercetări referitoare la spumele fenolice, ale căror calităţi mecanice şi fizice sînt excepţionale. Caracteristica de neinflamabilitate a acestor răşini a determinat dezvoltarea unui procedeu de fabricare practic şi economic.

Prin fabricarea în proces continuu a panourilor de spumă fenolică se obţine cu regularitate aceeaşi calitate şi densitate; automatizarea totală este indispensabilă îndeosebi pentru dozarea componenţilor spumei. Această automatizare permite realizarea unei mari economii de răşină în timpul fazei de amestec al componenţilor.

Maşină de modelat continuu

Această maşină primeşte la o extremitate răşina preparată şi predă la extremitatea opusă un panou expandat continuu. Figura 1 prezintă această maşină de concepţie nouă.

Poziţia verticală a culoarului fără sfîrşit este punctul cel mai important al procedeului. Din el decurg avantaje importante:

1. Forma înaltă şi îngustă a culoarului de expandare permite difuzarea directă a căldurii la totalitatea marilor suprafeţe care limitează acest culoar şi pe care produsul se întinde în măsura dilatării sale.

Schimbul de temperatură efectuat prin grosimea cea mai redusă a panoului numai pe cîţiva centimetri de adîncime, permite obţinerea unui echilibru de temperatură imediat în tot materialul; astfel se explică rapiditatea şi uniformitatea expansiunii şi posibilitatea unui control total asupra ei.

2. Se obţin direct planeitatea şi rigiditatea completă a suprafeţelor panourilor fără nici o intervenţie ulterioară.

3. Lăţimea culoarului este reglabilă, grosimea panoului este deci riguros fixată, după dorinţa celui care manevrează maşina; acest fapt determină evitarea tăierilor în foi, care formează feţe fragile, a unei manipulări greoaie, a deşeurilor ivite din cauza bombărilor disproporţionate, precum şi a prafului. Din cauza tăierilor se înregistrează pierderi totale de 35%. Procedeul vertical continuu evită această pierdere.

4. Înălţimea culoarului condiţionează lăţimea panoului expandat; ea este limitată printr-un dispozitiv de oprire a expandării, care cauzează deşeuri maxime de 3%. La aparatul din figura 1 înălţimea panoului este de 1,25 m. Se pot prevedea instalaţii pentru dimensiuni superioare care ating înălţimea de 2,3 sau 4 m a panoului.

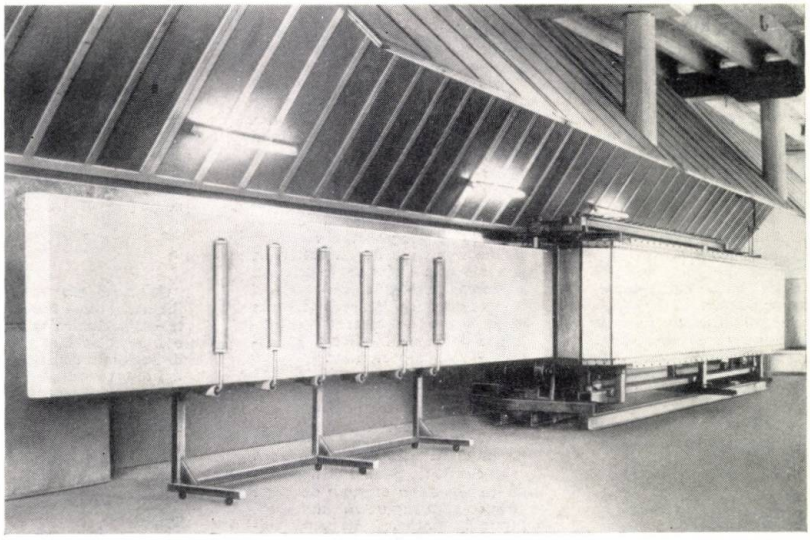


Fig. 1.

Valoarea răşinii întrebuinţate participă cu 80% la preţul de cost al panoului terminat. Preţul unei bune răşini industriale fabricate este cuprins între 1,90 şi 2,40 franci francezi/kg (0,38—0,48 S/kg).

Preţul auxiliarilor (agentul de spumare, catalizatorul), precum şi mîna de lucru şi amortizarea maşinii nu intervin decît puţin.

Întrucît pierderile la uscare corespund aproximativ greutaţii auxiliarilor, greutatea panoului finit corespunde celei a răşinii folosite.

Energia necesară este de 25 kWh. Patru persoane sînt necesare într-o echipă de 8 ore pentru o producţie orară de 10—12 m³.

Preţul aproximativ al maşinii este de 300 000 franci francezi (60 000 S).

Principalele caracteristici mecanice ale spumelor fenolice preparate conform procedeului Vidal, sînt:

Densitatea	0,03—0,08	0,12—0,16
Rezistenţa la compresiune	0,6—2 kg/cm²	3—9 kg/cm²
Rezistenţa la tracţiune	0,3—2,5 kg/cm²	2,5—5kg/cm²
Rezistenţa la încovoiere	1,6—2,8 kg/cm²	5—16 kg/cm²

Contracţia în cursul fabricaţiei este de aproximativ 1/400.

Proprietăţile chimice sînt practic aceleaşi cu ale răşinii normale polimerizate în pastă.

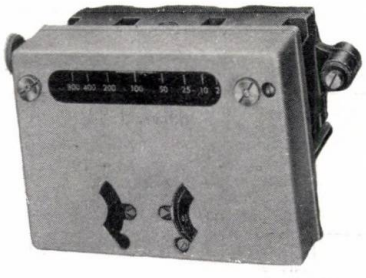
Este cazul să se menţioneze că spumele preparate după procedeul Vidal posedă pe ambele părţi o peliculă netedă care protejează împotriva absorbţiei apei.

Regulator pneumatic unitar PNEUTRIC

La expoziţia de la Bucureşti, firma Hartmann şi Braun, A. G. Mess- und Regeltechnik, Frankfurt/Main, prezintă o serie de aparate de măsură şi reglare, realizate la nivelul cel mai ridicat al tehnicii moderne. Dintre acestea se pot menţiona următoarele:

— *Analizatorul de gaze în infraroşu URAS 1* pentru analiza gazelor din industria de prelucrare a petrolului şi gazului metan.

— *Analizatorul termomagnetic de oxigen MAGNOS 5* pentru analiza continuă a gazelor de ardere şi a gazelor tehnologice.



— *Analizatorul de gaze CALDOS 3*, care se bazează pe măsurarea diferenţială a conductibilităţii termice a gazelor, serveşte la stabilirea compoziţiei gazelor tehnologice.

Dintre regulatoarele-convertizoare pentru diferiţi parametri tehnologici (presiune, temperatură, nivel, densitate, debit etc.) se menţionează:

— *Regulatorul pneumatic unitar PNEUTRIC* care se poate combina cu regulatorul electronic TRIC.

— *Releul pneumatic pentru reglări în cascadă*, precum şi o serie de dispozitive înregistratoare de mare precizie.

Firma mai produce numeroase aparate de măsură electrice pentru industrie, cercetare şi învăţămînt. Se poate menţiona în această categorie pirometrul de radiaţie PYROPTO (pentru măsurarea temperaturilor înalte în cuptoare de calcinare, călire, furnale, precum şi în blocurile metalice incandescente, prelucrate prin forjare, presare sau laminare), aparate de măsură a intensităţii şi tensiunii electrice, oscilografe optice de radiaţie şi garnituri complete de aparate de măsură pentru cele mai diverse utilizări.

CĂRȚI NOI

LUCA, C.

pH-ul și aplicațiile lui. București, Editura tehnică, 1964. 234 p., 79 fig., 61 tabele, format 152×215 mm

Datorită inconvenientelor de ordin experimental pentru determinarea pH-ului s-a ajuns ca noțiunea de pH să fie definită în funcție de metoda de măsurare. Cum, însă, există o diversitate de metode de determinare, de multe ori se ridică probleme dificile la alegerea metodei optime în funcție de domeniul de lucru. Lucrarea «pH-ul și aplicațiile lui» a fost scrisă cu scopul de a prezenta o serie de aspecte teoretice și practice legate de măsurarea pH-ului.

După ce prezintă noțiuni generale de termodinamică, autorul se ocupă amănunțit de potențialele de difuziune la joncțiunea lichid-lichid și de activitatea ionilor individuali, dînd numeroase relații matematice, din care rezultă interdependența dintre potențialele de difuziune și coeficienții de activitate ai ionilor. Pe baza unor date din literatura de specialitate foarte recente sînt arătate metode pentru determinarea coeficienților de activitate. Toate aceste date servesc pentru cunoașterea modului și posibilităților de determinare a pH-ului prin diferite metode: electrometrică, optică și cinetică. Sînt arătate, în fiecare caz, dificultățile metodelor și greutățile de a atribui o semnificație fizică precisă valorilor pH-ului măsurat pe diferite căi.

Soluțiilor-tampon li se consacră un spațiu mare în lucrare, studiindu-se pe larg factorii care influențează pH-ul soluțiilor-tampon. Seriile de soluții-tampon prezentate sînt foarte utile în practică, dîndu-se și numeroase indicații pentru prepararea soluțiilor-tampon standard.

O atenție deosebită li se acordă electrozilor folosiți în măsurările de pH. Pentru fiecare tip de electrod sînt arătate reacțiile care au loc pe electrod și sînt studiate potențialele de electrod, dîndu-se numeroase relații matematice pentru calcul. Modul de confecționare a electrozilor este detaliat descris, ca și diferitele tipuri de electrozi de hidrogen, de chinhidronă și de sticlă. Deoarece ultimii sînt cei mai răspîndiți în practică, autorul le consacră acestora un amplu capitol, subliniind avantajele electrozilor de sticlă și modul în care se operează în cazul soluțiilor puternic bazice sau puternic acide, precum și la creșterea temperaturii de lucru. Și electrozii de referință sînt bine studiați, insistîndu-se în mod deosebit asupra electrodului de calomel.

Descrierea completă și precisă a aparaturii folosite pentru măsurarea pH-ului și a modului de desfășurare a operațiilor la etalonare și determinări folosește în mod deosebit celor ce lucrează cu pH-metre. Sînt arătate și noi tipuri de aparate, scoțîndu-se în relief calitățile acestora.

Determinările pH-ului în medii neapoase și parțial apoase sînt amplu descrise, arătîndu-se modul de utilizare a diferiților electrozi indicatori și de referință în aceste cazuri. De asemenea, sînt prezentate numeroase scheme pentru înregistrarea continuă sau controlul și reglarea automată a pH-ului în instalații.

REUTOV, O. A.

Probleme teoretice ale chimiei organice. București, Editura Academiei R.P.R., 1964, 576 p., 19 fig., 63 tabele, format 250×175 mm

După o trecere în revistă a metodelor fizice de cercetare a compușilor organici și un studiu asupra structurii electronice a legăturilor carbon-carbon, autorul se oprește asupra concepțiilor moderne despre structura chimică a moleculelor și reactivitatea lor. Sînt pe larg discutate efectele inductive ale atomilor și efectele de conjugare și hiperconjugare ale legăturilor. Ilustrînd cu numeroase exemple caracterul influenței reciproce a atomilor în moleculă, autorul caută să dezvolte principiile fundamentale ale teoriei structurii chimice a lui Butlerov și combate cu tărie teoria rezonanței electronice a lui Pauling, iar lui Ingold și adepților teoriei mezomeriei le recunoaște contribuția adusă prin lucrările experimentale, dar nu modul lor de interpretare, pe care îl consideră subiectiv.

Pentru substituția nucleofilă la atomul de carbon saturat sînt examinate numeroase reacții de hidroliză și alcooliză a halogenurilor de alchil, din care rezultă existența celor două mecanisme de substituție cunoscute. Dezvoltînd și considerațiile asupra mecanismului trimolecular care ar avea loc în cazul substituției nucleofile, autorul scoate în evidență problemele numeroase de substituție nucleofilă care își așteaptă rezolvarea. Substituția homolitică și, mai ales, cea electrofilă sînt amănunțit studiate, fiind expuse lucrările făcute cu compuși organo-mercuroși, pentru stabilirea mecanismului substituției electrofile.

Adiția la compușii nesaturați constituie un subiect care a preocupat în mod deosebit autorul, consacrîndu-i 1/5 din volumul lucrării. Adiția halogenurilor la olefine — adiție electrofilă — este bine explicată prin mecanismul reacțiilor bimoleculare, iar în cazul adiției hidracizilor se dovedește pe baza unui bogat material experimental că cinetica procesului este influențată și de participarea unei a treia molecule. Studiind în mod deosebit adiția radicalică la compușii nesaturați, se examinează minuțios cinetica și stereochimia în cazul adițiilor derivaților cu diverse grupe funcționale. De o deosebită importanță practică fiind cunoașterea mecanismului polimerizării olefinelor și factorilor care îl influențează, în lucrare se acordă un spațiu mare acestor subiecte.

Un obiectiv principal de studiu îl constituie radicalii liberi. Sînt examinați radicalii cei mai importanți — triarilmetil, ai azotului, oxigenului, cei organometalici — arătîndu-se modul lor de formare și proprietățile lor. Studiul reacțiilor radicalice, care au loc în cazul combinațiilor organometalice și al peroxizilor, constituie subiectul principal în această parte a cărții.

După studierea mecanismului și împiedicărilor sterice în reacțiile de esterificare și hidroliză, un alt capitol important este consacrat studiului substituției la derivații aromatici. Pentru toate cele trei scheme de substituție a nucleului benzenic—radicalică, nucleofilă și, mai ales, pentru cea electrofilă — sînt date numeroase exemple de reacții care au loc în fiecare caz, factorii care influențează «orientarea», respectiv factorii determinanți pentru obținerea diverșilor izomeri, ceea ce are importanță enormă în cazul sintezelor. Tot aici sînt examinate reacțiile de nitrare, sulfonare, halogenare, cuplare și acilare a aromatelor — toate reacții de substituție electrofilă — al căror rol în laborator și industrie este incontestabil.

Sînt, de asemenea, bine studiate mecanismele nucleofile și electrofile ale transpozițiilor moleculare, atît în seria alifatică cît și în seria aromatică, în ultimul caz analizîndu-se amănunțit și transpozițiile radicalice, precum și cele mai importante transpoziții intramoleculare (benzidinică, a nitraminelor etc.).

Lucrarea este valoroasă și va interesa largi cercuri de chimiști, cu atît mai mult cu cît cunoașterea structurii moleculare și a mecanismelor de reacție constituie în stadiul actual o preocupare principală a chimiștilor organicieni.

GASPAR, E. și ȘERBAN, D.,

Elemente de protecție în tehnica nucleară. București, Editura tehnică, 1964, 304 p., 94 fig., 19 tabele, format 165 × 215 mm

Utilizarea izotopilor radioactivi în cercetări și în industrie a căpătat o extindere deosebită în ultima vreme, datorită avantajelor multiple pe care le prezintă. Industria chimică a constituit un vast domeniu de aplicare, determinările anumitor parametri și controlul proceselor cu ajutorul izotopilor fiind deseori de neînlocuit prin alte mijloace. Dezvoltarea acestei tehnici noi în laboratoare și instalații industriale a impus și luarea de măsuri de protecție corespunzătoare contra radiațiilor. Pentru a pune la dispoziția personalului tehnic care manipulează surse de radiații nucleare un material documentar cuprinzător, Editura tehnică a editat în scurt timp mai multe lucrări consacrate acestui domeniu, printre care se înscrie și lucrarea de față. După ce se ocupă pe larg de acțiunea biologică a radiațiilor nucleare, autorii discută nivelurile de iradiere permise, fixate pe baza ultimelor recomandări CIPR, și dau exemple foarte utile de calcul al concentrațiilor maxime permise.

Calculul dozelor absorbite (la expunere externă) și, respectiv, al dozelor biologice în cazul diferitelor radiații, precum și al debitului dozei în funcție de surse de diferite forme este redat complet, ca și calculul ecranelor de protecție. Exemplele de calcul prezentate întregesc acest material.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

Cea mai mare atenţie este acordată organizării protecţiei în cazul lucrărilor cu surse radioactive închise sau deschise, insistîndu-se asupra măsurilor necesare în cazul diverselor operaţii din laboratoare sau la transport. Contaminării şi, în special, decontaminării autorii le consacră cel mai vast capitol din lucrare. Analizînd diverse metode de decontaminare sînt indicate măsurile cele mai eficace în multe cazuri din practică, dîndu-se îndrumări amănunţite pentru decontaminarea personalului şi echipamentului, utilajelor şi obiectelor.

Problemele apelor radioactive, contaminate în urma utilizării izotopilor radioactivi, constituie o preocupare deosebită. Sînt pe larg expuse metodele fizice, chimice şi fizico-chimice de decontaminare a apelor, arătînd avantajele fiecărei metode şi cazurile în care este indicată aplicarea. Felul în care este prezentat materialul privitor la protecţia împotriva radiaţiilor nucleare face ca această lucrare să fie necesară cercetătorilor din acest domeniu, precum şi celor ce efectuează determinări cu izotopi radioactivi în diverse instalaţii industriale.

LIZOGUV, A. P.

Spektralnîi analiz v organiceskoi himii (Analiza spectrală în chimia organică). Kiev, « Technica », 1964, 232 p.

În carte sînt indicate metode de spectroscopie moleculară şi datele necesare pentru rezolvarea problemelor practice de analiză spectrală a produşilor chimici. Este descrisă pe scurt aparatura pentru analiza rapidă continuă a compuşilor chimici în flux tehnologic industrial.

Lucrarea este destinată cadrelor din laboratoarele chimice uzinale, personalului institutelor de cercetări; ea poate fi folosită şi de studenţii care urmează studii de specialitate.

ASHWORTH, M. R. F.

Titrimetric organic analysis. Part I. **Direct methods** (Analiza organică titrimetrică. Partea I. Metode directe). New York, London, Sydney, Interscience Publishers, 1964, 501 p.

Adresată cadrelor cu pregătire superioară care activează în laboratoarele de chimie organică, cartea cuprinde indicaţii utile pentru aplicarea metodei titrimetrice directe în analiza organică. După un studiu amplu al determinărilor titrimetrice bazate pe diferite proprietăţi fizice ale reactanţilor, sînt indicate metodele de analiză, aplicate în practică pentru determinarea constituenţilor, grupelor funcţionale etc. în compuşii organici. De asemenea sînt descrişi reactivii şi modul de desfăşurare a operaţiilor, la fiecare metodă dîndu-se numeroase referinţe bibliografice.

BERKMA, B. E.

Promîşlennîi sintez aromaticeskih nitrosoedinenii i aminov. (Sinteza industrială a compuşilor nitroaromatici şi a aminelor). Moskva, « Himia », 1964, 344 p.

În lucrare sînt date procese moderne industriale de nitrare şi reducere a compuşilor aromatici (obţinerea compuşilor nitro-amino şi diamino ai benzenului, naftalinei etc.) cu scopul obţinerii produşilor intermediari pentru fabricarea coloranţilor sintetici, medicamentelor, ca şi auxiliarilor şi reactanţilor pentru prepararea polimerilor şi cauciucurilor.

Cartea se adresează personalului tehnico-inginerese al institutelor de cercetări din industria de sinteze organice, fiind folositoare şi cadrelor didactice şi studenţilor din această specialitate.

HENGSTENBERG, J., STURM, B. şi WINKLER, O.

Măsurări şi reglări în tehnica chimică. Ediţia II, Springer-Verlag, Berlin Göttingen Heidelberg, 1964, 1 621 p., 1 564 fig., format 245 × 165 mm

Noua ediţie a « Măsurării şi reglării în tehnica chimică » reprezintă o lucrare foarte cuprinzătoare caracterizată prin prezentarea foarte sistematică şi explicită a celor mai noi realizări şi a celor mai moderne aparate folosite în acest domeniu. Sînt prezentate aspectele teoretice şi modul de funcţionare a aparatelor pentru măsurarea temperaturilor şi presiunilor, debitelor şi volumelor, nivelurilor şi dozărilor de lichide, gaze şi solide, caracterizate prin precizie, inerţie mică şi durată lungă de funcţionare şi care pot fi folosite cu succes la reglările automate ale proceselor. O atenţie specială s-a acordat metodelor fizice de analiză, numeroaselor şi diferitelor metode de analiză a gazelor adăugîndu-li-se metodele optice, cromatografice şi de spectroscopie de masă. Metodele de măsură electrochimice sînt completate cu metode de analiza viscozităţii lichidelor şi suspensiilor. Problemele de reglare automată, centralizată, sînt bine şi complet prezentate.

Cartea interesează în mare măsură tehnologi, proiectanţi şi cercetători care lucrează în industria chimică şi petrochimică.

SPENGLER, G.

Die Schwefeloxide in Rauchgasen und in der Atmosphäre (Oxizii de sulf în gazele arse şi în atmosferă). V. D. I. Verlag Düsseldorf, 1964, 152 p.

Sînt analizate sursele de SO_2 în gazele arse şi acţiunea acestuia de nocivizare a atmosferei. O atenţie deosebită s-a acordat procedeelor de reţinere şi valorificare a SO_2 din gazele arse. Sînt dezvoltate procedeele de absorbţie în medii lichide, atît în multiple substanţe anorganice, cît şi în diverse combinaţii organice, arătîndu-se mecanismele de reacţie care au loc şi posibilităţile de aplicare a acestor procedee. După expunerea procedeelor de adsorbţie (pe silicagel, cărbune activ şi schimbători de ioni), autorul se ocupă de mijloacele de oxidare catalitică a SO_2 din gazele arse, precum şi de procedeele de reducere catalitică a acestuia pentru obţinerea sulfului elementar.

Cărţi noi intrate în biblioteca Centrului de documentare al industriei petrolului şi chimiei

Albert, A. şi Serjent, E. **Konstanti ionizaţii kislot i osnovanii.** (Constantele de ionizare ale acizilor şi bazele), Moskva, Izdatelstvo Himiia, 1964, 178 p.

Davies, Al. **Organic peroxides.** (Peroxizi organici). London, Butterworths, 1961, 215 p.

Houben-Weyl. **Methoden der organischen Chemie. Organische Phosphorverbindungen** Teil 2. (Metode de chimie organică, XII/2. Compuşi organici ai fosforului). Stuttgart Georg Thieme Verlag, 1964, 1 132 p.

Kirschenbauer, H. G. **Fats and oils. An outline of their chemistry and technology.** (Grăsimi şi uleiuri. Chimia şi tehnologia lor). New York, Reinhold Publishing Corporation, 1960, 240 p.

Unaneant, T. P. **Ekonomiceskaia efektivnost himizaţii selskovo hozeaistva.** (Eficienţa economică a chimizării agriculturii), Moskva, Izdatelstvo « Ekonomika » 1964, 195 p.

Nord, F. F. **Advances in enzymology and related subjects of biochemistry.** (Progrese în enzimologie şi în procesele biochimice înrudite). XXIV, New York, Interscience Publishers, 1962, 572 p.

Ullmann. **Encyklopädie der technischen Chemie. 15. Saccharin bis Silicone** (Enciclopedie de chimie industrială, 15. Zaharină pînă la siliconi). München, Urban u. Schwarzenberg, 1964, 794 p.

Flügge, W. **Handbook of engineering mechanics.** (Manual de tehnologie mecanică). New York, Mc Graw Hill Book Company, 1962.

Harris, C., Crede Ch., **Shock and vibration handbook** (Manual asupra şocurilor şi vibraţiilor). 1, 2, 3 New York, Mc Graw Hill Book Company, Inc. 1961.

Ledley, R., St. **Digital computer and control engineering.** (Calculatoare digitale şi tehnica reglării). New York, Mc Graw Hill Book Company, Inc. 1960, 835 p.

Osipov, L. **Surface chemistry. Theory and industrial applications.** (Chimia suprafeţelor. Teorie şi aplicaţii industriale). London, Chapman and Hall Ltd., 1962, 473 p.

* * * **Metodî analiz rassolov i solei.** (Metodele de analiză a saramurilor şi sărurilor) Moskva, Izdatelstvo Himiia, 1964, 403 p.

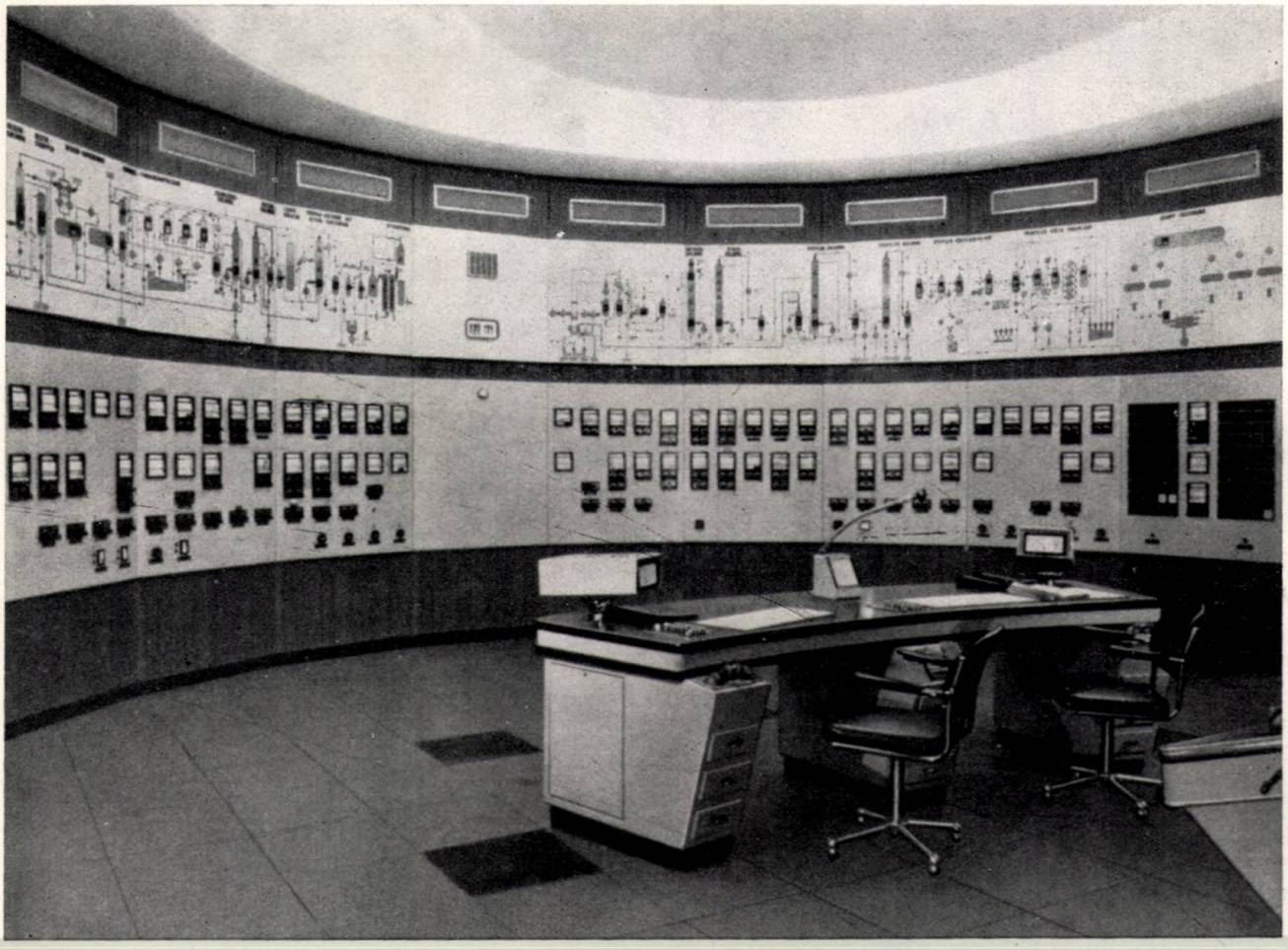
Haissinsky, M. **La chimie nucléaire et ses applications.** (Chimia nucleară şi aplicaţiile ei), Paris, Masson et Cie., 1957, 651 p.

REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Petrolului şi chimiei şi al Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor din R.P.R. (C.N.I.T.) Redacţia: Bucureşti, str. Ion Ghica nr, 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78 şi 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei petrolului şi chimiei. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei petrolului şi chimiei – Sectorul publicaţiilor tehnice, telefon 14.72.10/176 bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136–402–17 B.R.P.R. Filiala 30 Decembrie Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 8. Index 43 404. Taxele poştale plătite în numerar conform aprobării D.G.P.Tc. nr. 560/17 013/1964.

Tiparul executat la întreprinderea poligrafică « Arta grafică », Calea Şerban Vodă, nr. 133–135, Bucureşti.

Livrează

instalații complete de măsurare și reglare pentru industria chimică, petrochimică, metalurgică și energetică



Tabloul de comandă al instalației de fabricare a olefinelor la Uzinele Scholven-Chemie A. G., Gelsenkirchen-Buer, Republica Federală Germană

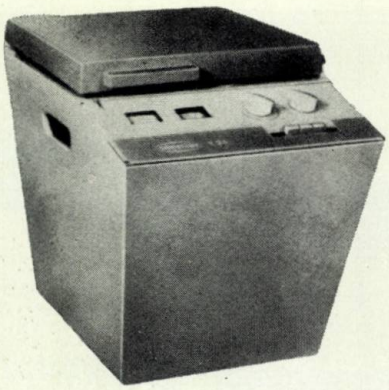
Vă rugăm să vizitați standul nostru în cadrul Expoziției R. F. Germane din pavilionul de expoziții de la București, 18—30 mai 1965.

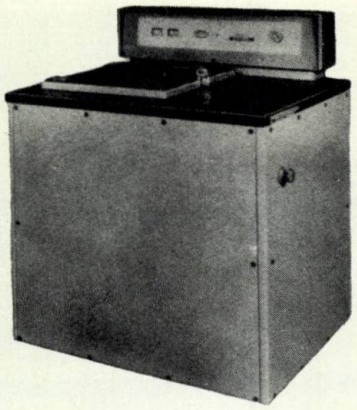
H&B S&F H&B ELIMA H&B PNEUMATIK Eurocomp

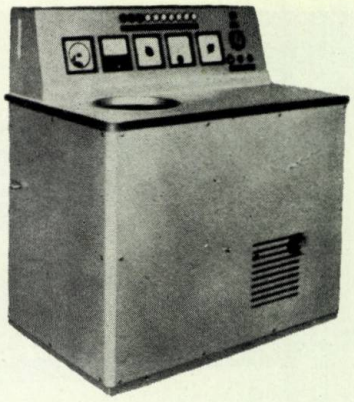
HARTMANN & BRAUN · MESS- UND REGELTECHNIK

HARTMANN & BRAUN AG 6 Frankfurt/M. West 13 Postfach 1361 77 06 11 Frankfurt/M. 4-13544 hubag ffm

JANETZKI







CENTRIFUGELE JANETZKI SÎNT CONSACRATE CA APARATE PENTRU LABORATOARELE MEDICALE CHIMICE ŞI BIOLOGICE!

CENTRIFUGĂ DE LABORATOR PENTRU ZAHARURI TIP TZ 1

Turaţie	2 900 rot/min
Cîmp gravitaţional	520 g

CENTRIFUGĂ MICROHEMATOCRITICĂ TIP TH 1

Turaţia rotorului hematocritic	max. 16 000 rot/min
Turaţia microrotorului	max. 20 000 rot/min
Cîmpul gravitaţional al rotorului hematocritic	max. 18 500 g
Cîmpul gravitaţional al microrotorului	max. 18 000 g

CENTRIFUGĂ DE MASĂ PENTRU LABORATOR TIP T 4

Turaţie	max. 3 200 rot/min
Cîmp gravitaţional	max. 1 200 g

CENTRIFUGĂ DE MASĂ PENTRU LABORATOR TIP T 20

Turaţie	max. 6 400 rot/min
Cîmp gravitaţional	max. 4 500 g

CENTRIFUGĂ DE MASĂ PENTRU LABORATOR TIP T 22

Turaţia rotorului oscilant	max. 3 400 rot/min
Turaţia rotorului excentric	max. 4 800 rot/min
Cîmpul gravitaţional al rotorului oscilant	max. 2 000 g
Cîmpul gravitaţional al rotorului excentric	max. 3 250 g

CENTRIFUGĂ DE MASĂ PENTRU LABORATOR TIP T 23

Turaţie 4 × 100 ml	max. 6 000 rot/min
6 × 100 ml	max. 6 500 rot/min
Cîmp gravitaţional	
4 × 100 ml	max. 5 600 g
6 × 100 ml	max. 5 800 g

CENTRIFUGĂ DE MASĂ PENTRU LABORATOR TIP T 24

Turaţie	max. 16 000 rot/min
Cîmp gravitaţional	max. 21 500 g

CENTRIFUGĂ CU SOCLU TIP S 60

Turaţia rotorului oscilant	max. 3 500 rot/min
Turaţia rotorului excentric	max. 4 500 rot/min
Dispozitivul pentru turaţii înalte	max. 16 000 rot/min
Cîmpul gravitaţional al rotorului oscilant	max. 2 600 g
Cîmpul gravitaţional al rotorului excentric	max. 4 000 g
Cîmpul gravitaţional al dispozitivului de turaţie înaltă	max. 21 500 g

CENTRIFUGĂ DE RĂCIRE TIP K 60 ŞI K 60 S (SIMILARE CU TIPUL S 60)

Tip K 60 cu agregat de răcire de 500 kcal/h ;
Tip K 60 S cu agregat de răcire de 1 250 kcal/h.

Temperaturile minime	K 60	K 60 S
pentru rotorul oscilant		
4 × 1 000 ml	±0	−15°C
4 × 250 ml	−2	−22°C
pentru rotorul excentric		
8 × 250 ml şi 6 × 500 ml	−5	−25°C
pentru dispozitivul de turaţii înalte rotorul pentru 6 × 20 şi 12 × 10 ml	±0	−8°C

Turaţia rotorului oscilant	max. 3 500 rot/min
Turaţia rotorului excentric	max. 4 500 rot/min
Dispozitivul pentru turaţii înalte	max. 16 000 rot/min
Cîmpul gravitaţional al rotorului oscilant	max. 2 600 g
Cîmpul gravitaţional al rotorului excentric	max. 4 000 g
Cîmpul gravitaţional al dispozitivului de turaţii înalte	max. 21 500 g

ULTRACENTRIFUGĂ PREPARATIVĂ TIP VAC 60, CU COMANDĂ ELECTRONICĂ

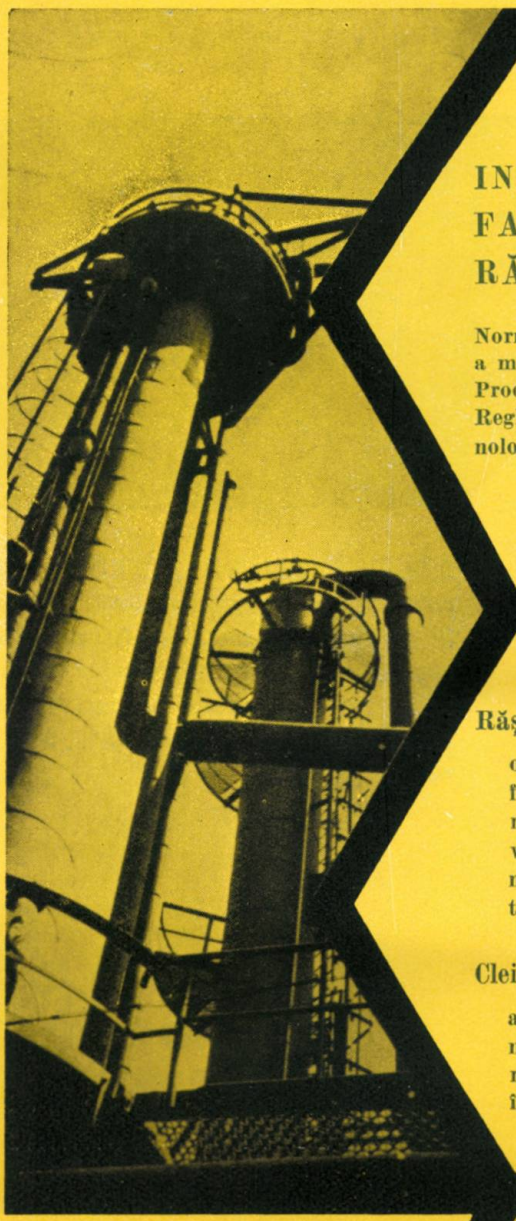
Turaţie	max. 60 000 rot/min
Cîmp gravitaţional	max. 300 000 g
Vidul în camera rotorului	5×10^{-2} torr
Temperatură minimă în camera rotorului	−20°C

Exportator:

Deutsche Export- und Importgesellschaft
Feinmechanik-Optik m.b.H.
102 Berlin, Schi klerstrasse 7

Firma HEINZ JANETZKI **K.G. Leipzig**

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ



INSTALAŢII PENTRU FABRICAREA RĂŞINILOR SINTETICE

Norme foarte avantajoase de utilizare a materiilor prime şi a energiei.
Produse finite de calitate superioară.
Reglarea automată a proceselor tehnologice.

Răşini de melamină

o soluţie universală a tehnologiei de fabricare permiţînd obţinerea mai multor tipuri de răşini pentru diverse scopuri, ca de exemplu vernisarea lemnului, impregnarea hîrtiei, apretarea ţesăturilor etc.

Cleiuri şi apreturi pe bază de uree

aplicarea unei soluţii constructive moderne permite obţinerea cleiurilor şi apreturilor pe bază de uree în aceeaşi instalaţie.

Răşini gliptalice

o soluţie tehnologică universală permite fabricarea răşinilor gliptalice, a ftalenului, dioctilului şi dibutilenei în aceeaşi instalaţie.

Vă oferim de asemenea instalaţii pentru fabricarea răşinilor fenolice.
La cerere putem adapta proiectele ntilajelor la condiţiile locale.

POLIMEX

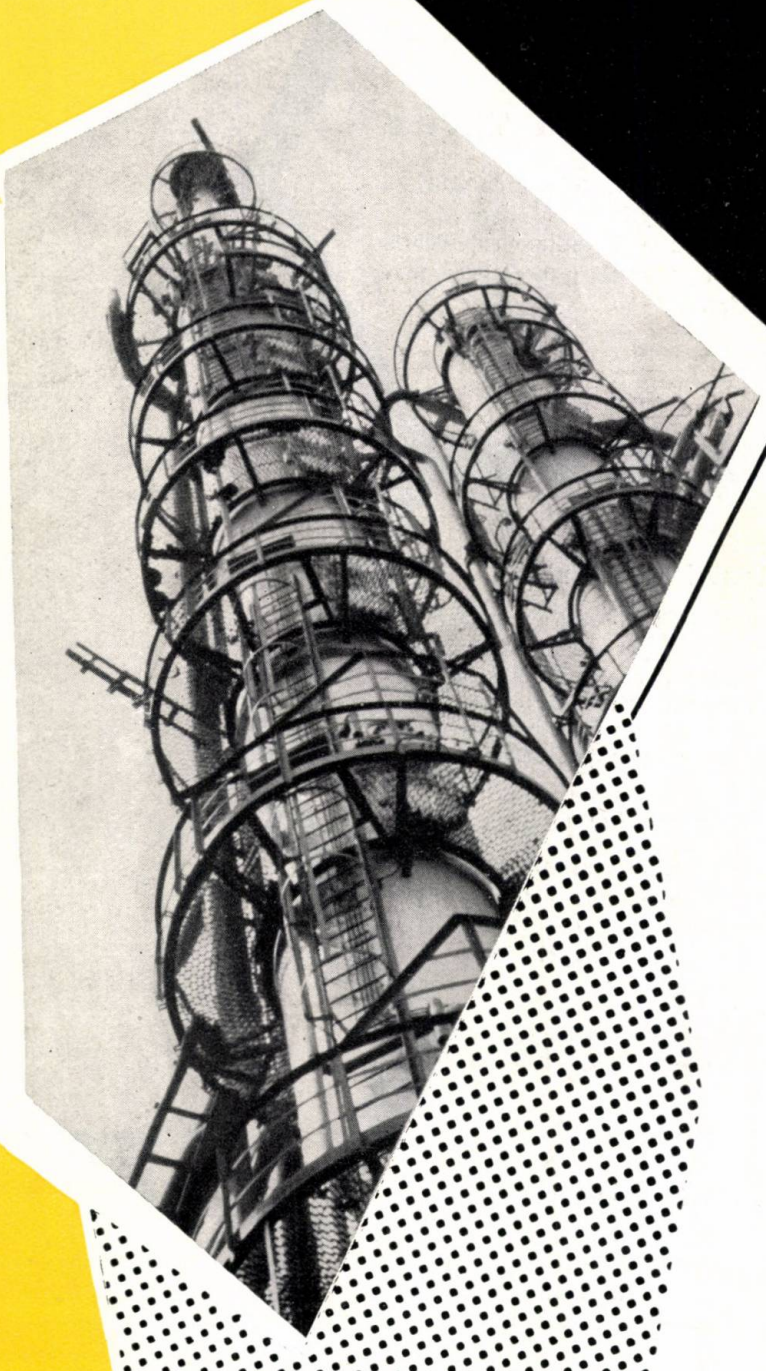
Exportator exclusiv:

SOCIETATEA POLONEZĂ
PENTRU IMPORTUL
ŞI EXPORTUL DE MAŞINI
S.A.R.L.

Varşovia—Czackiego 7/9/11
Telefon 26-94-91
Telex 81271, 81274
Telegrame: POLIMEX, Varşovia

Informaţii detaliate la:

BIROUL CONSILIERULUI COMERCIAL AL R.P. POLONE BUCUREŞTI Bd. Aviatorilor 24



RAFFINERIES DE PÉTROLE complètes pour différents produits—combustibles, lubrifiants ou les deux—, installations complètes accroissement des capacités de raffinage de raffineries existantes ou de certaines installations, ainsi que l'équipement pour raffineries de pétrole.

Exportateur

INDUSTRIALEXPORT

2, Rue Gabriel Péri
BUCAREST—ROUMANIE
Téléphone 116; Télex 214
Télégrammes INDEXPORT—Bucarest

Dans le cadre des livraisons pour raffinerie de pétrole, Industrialexport exécute avec de spécialistes hautement qualifiés, des projets des études et des recherches, livre l'équipement nécessaire au niveau de la techniqu moderne et accorde son assistance techniqu pour la construction, le montage et la mis en service de l'équipement fourni, assuran en même temps la formation du personn d'exploitation.

INDUSTRIALEXPORT

Uzinele de produse sodice

OCNA-MUREŞ

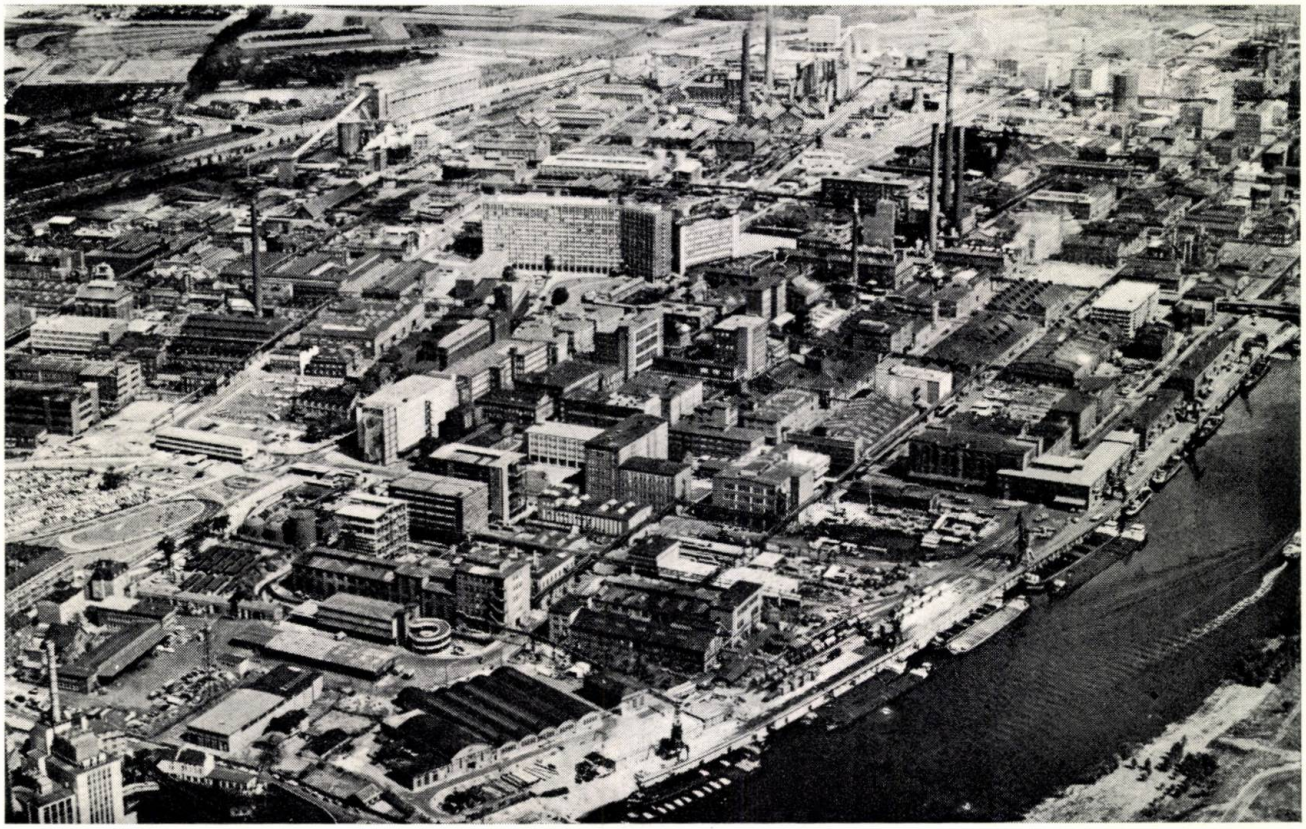
UPSOM

Livrează:

- Sodă caustică 96—98% NaOH
- Sodă calcinată 98—99% Na_2CO_3
- Bicarbonat industrial
- Bicarbonat de sodiu alimentar
- Bicarbonat farmaceutic
- Silicat de sodiu solid $^1/_2$
- Silicat de sodiu solid $^1/_3$
- Silicat de sodiu lichid $^{38}/_{40}$
- Silicat de sodiu lichid $^{58}/_{60}$
- Silicat de sodiu lichid tip „C"
- Clorură de calciu tehnică hidratată
- Clorură de calciu cristalizată (alimentară)
- Ionosil
- Sodil
- Carbonat bazic de magneziu tehnic
- Carbonat bazic de magneziu farmaceutic
- Oxid de magneziu tehnic
- Oxid de magneziu farmaceutic

VĂ PREZENTĂM

UZINELE HOECHST



Farbwerke Hoechst AG.
Frankfurt (M)—Hoechst
Republica Federală Germană

Un centenar în slujba chimiei

RA 65—Ru

Uzinele Farbwerke Hoechst AG reprezintă una din marile firme chimice din R. F. Germană. În R. F. Germană și în străinătate lucrează pentru firmă 66 000 de persoane. În 1964, volumul de vînzări s-a cifrat la 6.726 miliarde lei, iar investițiile la 664.5 milioane lei.

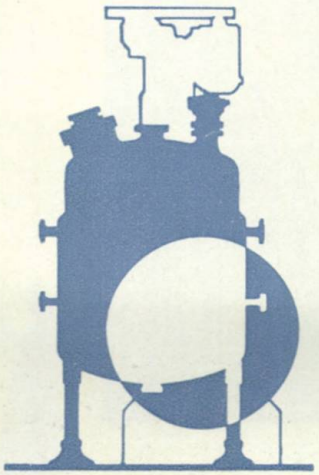
Domeniile de activitate ale firmei Hoechst:

Coloranți, auxiliari textili, materii prime pentru detergenți, emulgatori, eteri de celuloză solubili în apă, reactivi de flotație, agenți de suprafață, intermediari, medicamente, chimicale farmaceutice fine, chimicale organice și anorganice, materii prime pentru lacuri, solvenți, produse terpenice, ceruri, mase plastice, fibre, folii, derivați celulozici, îngrășăminte, agenți chimici pentru protecția plantelor, oxigen, gaze nobile și alte gaze tehnice, produse pentru tehnica reproducerii, aparate de sudură, proiecte și construcții de instalații chimice.

Vizitați standurile noastre 354—359 la demisol în cadrul Expoziției tehnice a R. F. Germane.

Aparate emailate pentru substanțe corosive și sensibile la acțiunea metalelor, prezentate de firma Pfaudler la Expoziția tehnică a R. F. Germane de la București

Stand nr. 51

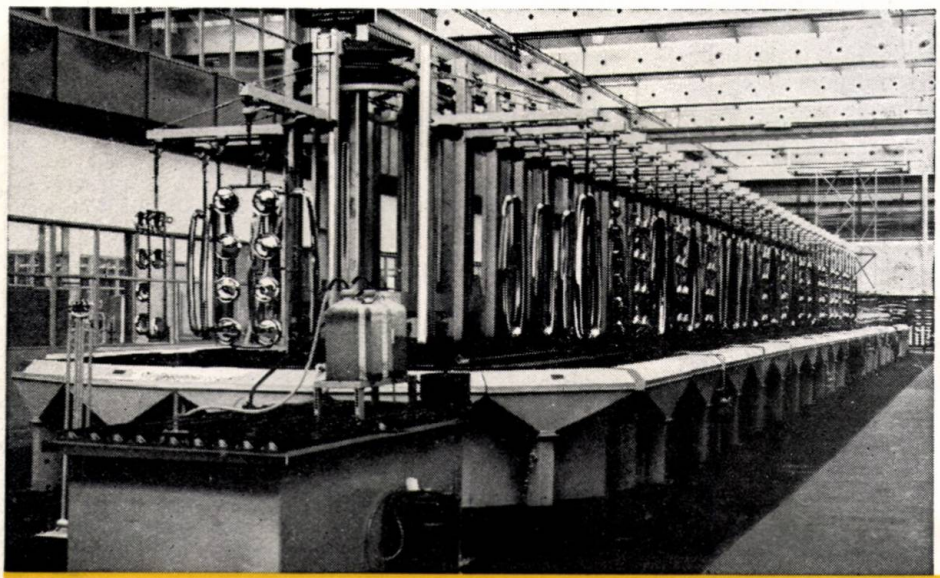


Reprezentanții industriei de mase plastice, chimicale fine, medicamente, intermediari chimici și farmaceutici, vitamine etc. vor folosi desigur prilejul de a se informa personal asupra **calității recipientelor emailate Pfaudler,** precum și a pompelor, țevilor și ventilelor respective. Vă veți putea convinge de gradul înalt al tehnicii de emailare atins de uzinele Pfaudler, precum și de posibilitățile tehnice excepționale ale acestei întreprinderi, care ocupă un loc de frunte în sectorul construcției de aparatură și recipiente emailate. Recipientul cel mai mic are o capacitate de 2,5 l, iar cel mai mare atinge 40 m³! În afară de aceasta, firma Pfaudler livrează sisteme de acționare VS pentru orice fel de recipiente de la 10 la 160 CP, instalații complete de dedurizare a apei, filtre gravitaționale automate tip ASF (care nu necesită supraveghere și întreținere), mașini dezintegratoare tip Scott-Rietz.

PFAUDLER-WERKE AG SCHWETZINGEN

REPUBLICA FEDERALĂ GERMANĂ

Pfaudler International GmbH Basel — Elveția



GALVANOTEHNICĂ MODERNĂ

BLASBERG livrează :

Produse cu destinație specială

Instalații de mare capacitate și unități de automatizare pentru toate procedeele de înnobilare a suprafeței.
Instalații speciale pentru neutralizarea apelor reziduale.
Chimicale și preparate de mare eficacitate pentru orice tip de tratament superficial al metalelor pe cale galvanică și chimică.
Instalații de automatizare complexă cu program.
Băi de nichelare strălucitoare de mare productivitate pentru densități de curent de pînă la 16 A/dm².
Băi de cromare dură.
Băi de cromare cu autoreglare.
Protectoare de crom pentru evitarea degajării de vapori toxici din băi.
Băi de metale nobile.
Băi de cuprare strălucitoare, acide și alcaline.
Băi de zincare și cadmiere strălucitoare.
Băi de cositorire strălucitoare.
Eloxal strălucitor.
Paste lichide de abraziune și polisare.
Baie de zincare „Helios" ZF—TR.
Baie de zincare „Helios" ZF.
Baie de cositorire strălucitoare „Stannastar".

CONSULTAȚII TEHNICE GRATUITE

BLASBERG

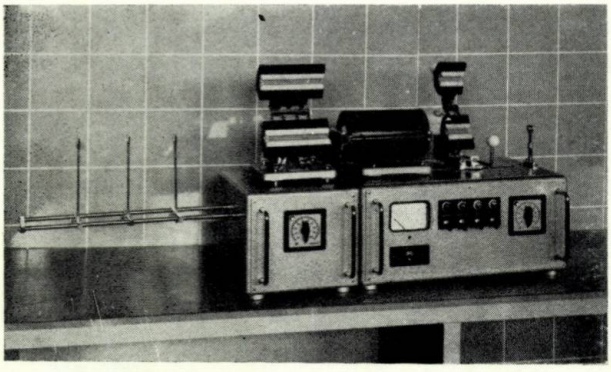
Friedr. Blasberg, Solingen

G. m. b. H. & Co. KG

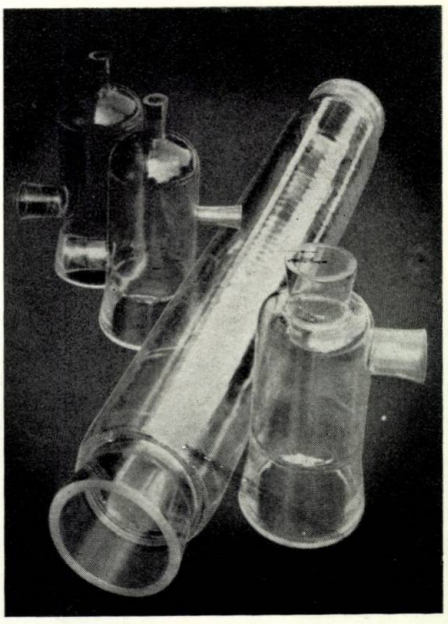
Spezialfabrik für Galvanotechnik

Telefon (02122) 78061 · 565 Solingen-Merscheid · FS 08514835

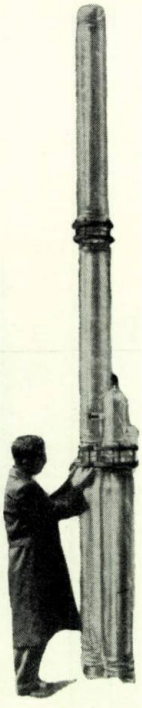
REPUBLICA FEDERALĂ GERMANĂ



Microaparatura universală privind toate determinările.

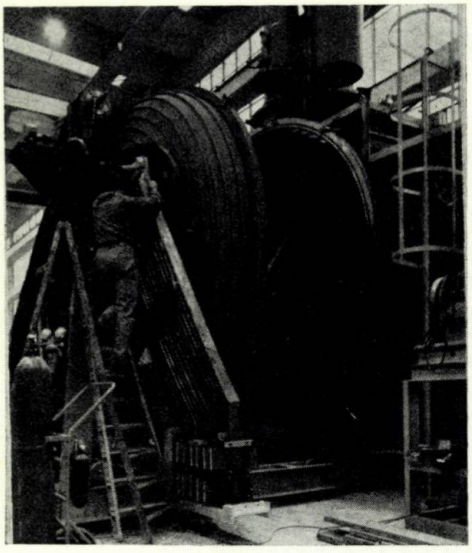


Coloana de distilare pentru tehnica semiconductoarelor din sticlă de cuarţ.



Metale

Site din platină, catalizator pentru arderea amoniacului şi fabricarea acidului cianhidric.
Duze de filare din metal nobil, tantal şi oţel nobil pentru mătase artificială, celofibră şi fibre sintetice.
Vîrfuri de arc din metal nobil pentru arcuri de stilou.
Aparate (dispozitive) de laborator din metale nobile.
Catalizatori din metale nobile.
Electrozi utilizaţi în tehnica galvanică şi în procesele de electroliză din chimia de bază.
Contacte, sîrme de potenţiometru, benzi de extensie.
Instrumente (scule) din metal nobil, tantal, niobiu, europiu, reniu.



Cuptor de turnătorie prin inducţie electrică şi vid pentru o şarjă maximală de 2,5 t oţel.

Încălzire electrică

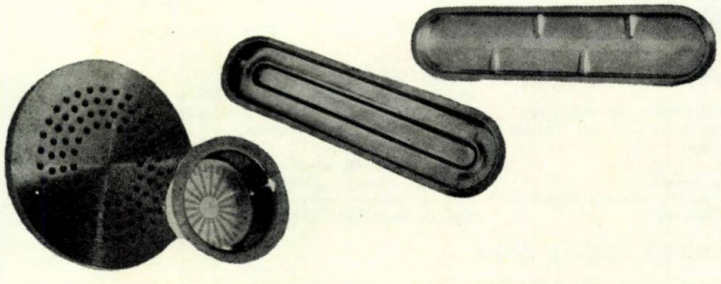
Sobe electrice de laborator şi industriale.
Termoelemente, termometre de rezistenţă şi accesorii.
Instalaţii de etalonare şi control pentru transmitere de temperatură.

Vacuum înalt

Pompe de vid şi vid înalt, aparate de măsură, ventile şi celelalte elemente constructive în tehnica vidului.
Staţii de pompe.
Instalaţii metalurgice de vacuum (vid).
Instalaţii de vacuum în procesele de uscare, impregnare, aburire şi în alte domenii de utilizare.

Sticlă de cuarţ şi materiale de cuarţ

Ţevi din sticlă de cuarţ de înaltă puritate, dispozitive, clopote de vacuum (vid) şi ţevi profilate în tehnica semiconductoarelor.
Ţevi pentru construcţia lămpilor de mercur (Hg).
Sticlă de cuarţ pentru optică fină (9 calităţi).
Oglinzi uşoare pentru fizica astrală.
Dispozitive de laborator şi aparate, inclusiv după desenele dvs.
Instrumente, aparate, instalaţii şi conducte din material de cuarţ ROTOSIL.
Instalaţii pentru fabricarea acidului sulfuric (H_2SO_4) chimic pur (capacitate 9—10 t/zi).
Aparate pentru distilarea apei, fierbătoare imersibile, aparate de radiaţii infraroşu.



Duze de filare din metale nobile pentru mătase artificială, celofibră şi fibre sintetice.

Vă rugăm să vizitaţi standul nostru la Expoziţia tehnică a Republicii Federale Germane, Bucureşti, etaj, stand 366/367.

W. C. HERAEUS GMBH · HANAU

Heraeus

La Expoziţia tehnică a R. F. Germane de la Bucureşti

prezentăm:

Aparatul mare XENOTEST 450 *sistem Cassella*

Aparat universal pentru determinarea rapidă a rezistenţei la lumină şi la agenţi atmosferici, precum şi a îmbătrînirii materialelor.
Iluminare la umiditate menţinută constantă în mod automat. Stropire concomitentă cu acţiunea luminii şi a umidităţii.

Mai prezentăm:

PRAXITEST *sistem Ellner*

care permite stabilirea preliminară a tuturor procedeelor de înnobilare a textilelor în laborator, precum şi punerea în evidenţă a procedeelor de înnobilare pe materialele textile tratate. Tipul HCR, prevăzut cu colorimetru şi dispozitiv înregistrator, fixează operaţiile respective.

Aparat pentru determinarea rezistenţei la spălare

pentru controlul rezistenţei la spălare, la curăţare uscată, la piuare a textilelor conform normelor respective (STAS 5705, 6147, 6043).

FLUOTEST

pentru analiza şi fotografia fluorescentă şi cromatografia pe hîrtie şi în strat subţire. Aparatul lucrează cu raze ultraviolete de unde lungi şi scurte, precum şi în lumină vizibilă. Cîmp de 30 × 30 cm uniform iluminat. Comutare rapidă a lungimilor de undă. Se livrează suplimentar cu dispozitiv fotografic şi de iluminare.

Vizitaţi standul nostru nr. 436/437 de la demisol, unde veţi primi informaţiile dorite asupra aparatelor noastre. Vă stăm la dispoziţie cu prospecte.

QUARZLAMPEN GESELLSCHAFT MHB, HANAU

6450 HANAU/MAIN + FONDAT 1906

ABONAŢI-VĂ LA REVISTELE:

REVISTA DE CHIMIE PETROL ŞI GAZE
CELULOZĂ ŞI HÎRTIE
MATERIALE PLASTICE

EDITATE DE

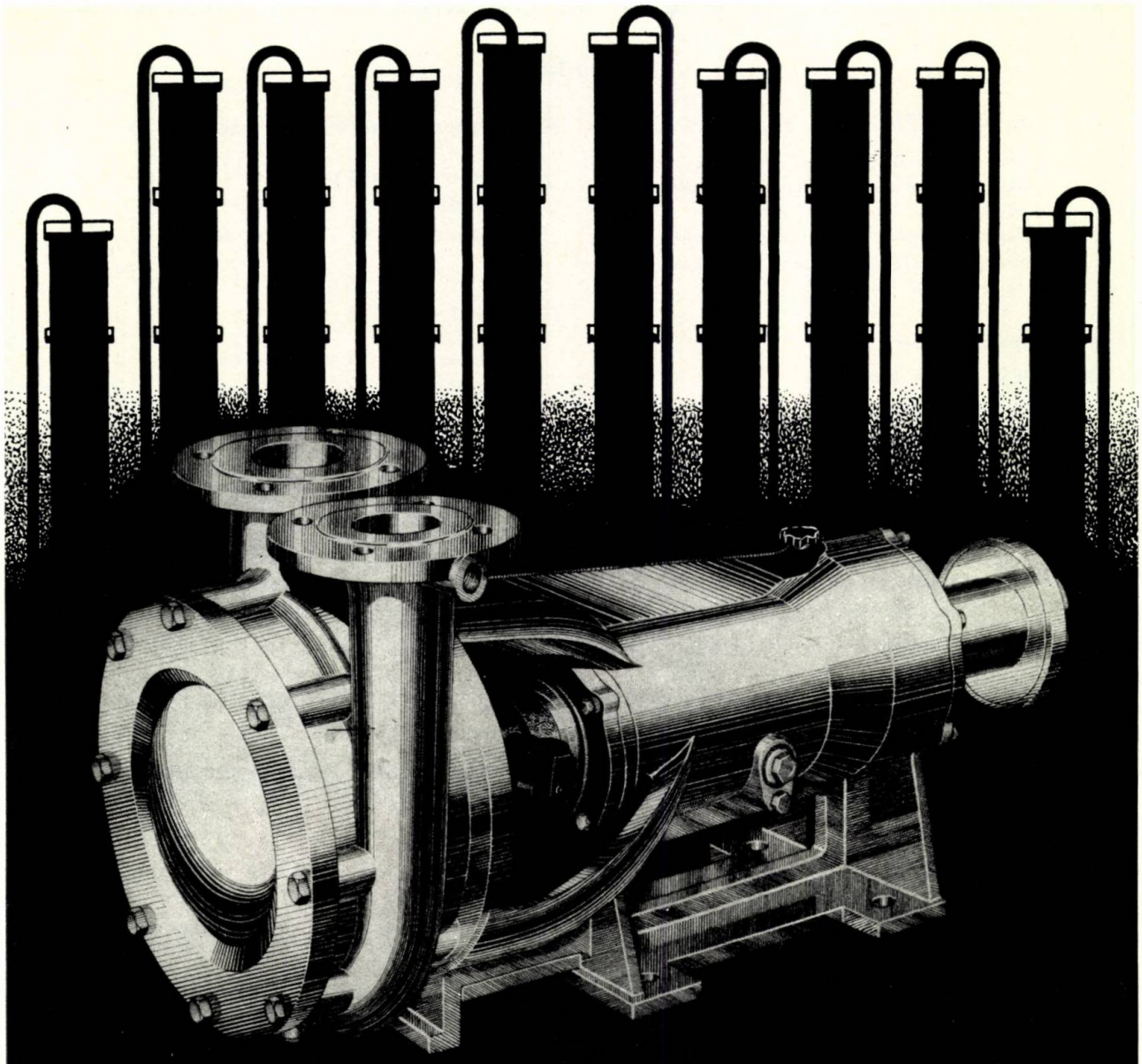
MINISTERUL INDUSTRIEI PETROLULUI ŞI CHIMIEI

CENTRUL DE DOCUMENTARE AL INDUSTRIEI PETROLULUI ŞI CHIMIEI — ÎN COLABORARE CU CONSILIUL NAŢIONAL AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.

Abonamentele se primesc pe adresa: Centrul de documentare al industriei petrolului şi chimiei, Bucureşti, bd. N. Bălcescu, nr. 16, Raionul 30 Decembrie, tel. 14.72.10/176, în contul de virament nr. 0136402-17, Filiala 30 Decembrie B.R.P.R.

COSTUL UNUI ABONAMENT ANUAL PENTRU INSTITUŢII ESTE:

REVISTA DE CHIMIE	LEI 160 (apariţie lunară)
PETROL ŞI GAZE	LEI 160 (apariţie lunară)
CELULOZĂ ŞI HÎRTIE	LEI 160 (apariţie lunară)
MATERIALE PLASTICE	LEI 150 (şase apariţii)



POMPE DE CHIMIE PCH

Construcție specială pentru transportul fluidelor corosive — acizi, baze, amestecuri — pînă la 120°C din industria chimică, alimentară, petrolieră etc., prevăzute cu etanșări mecanice sau etanșări moi.

DOMENIU DE UTILIZARE:

Q = 2 — 250 m^3/h

H = 5 — 80 m col. lichid

UZINA DE POMPE
BUCUREȘTI

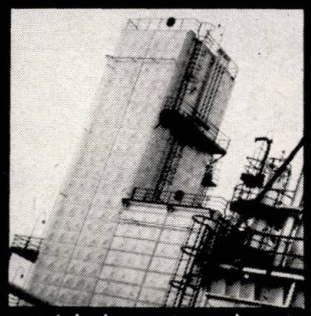
Str. Ziduri Moși nr. 25. Tel. 25 50 00

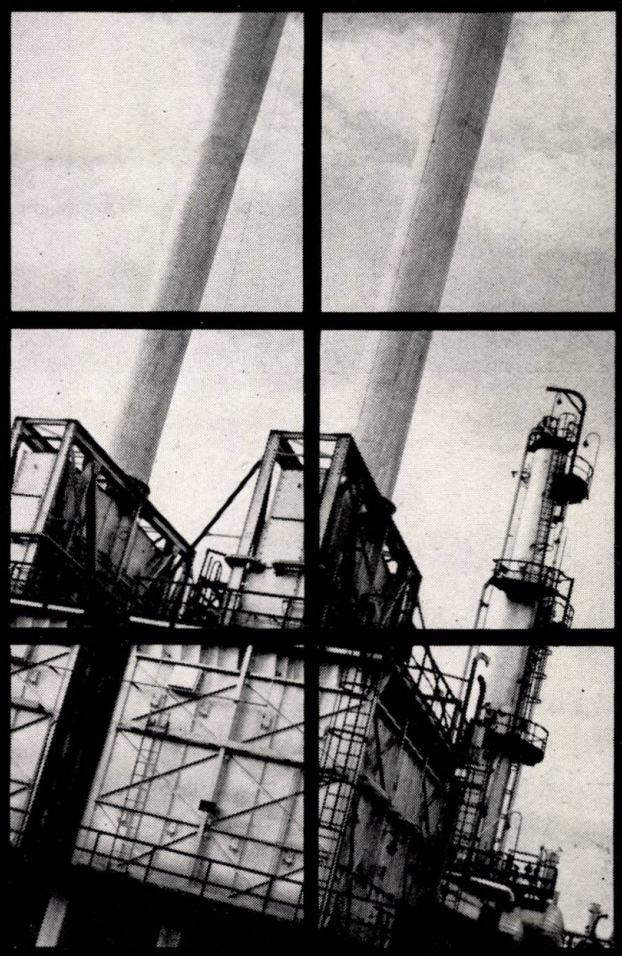
gazele foarte pure

materii prime ale industriei chimice

încredinţaţi aceste probleme firmei

AIR LIQUIDE





AIR LIQUIDE aplică propriile sale procedee de tratare a amestecurilor gazoase la temperaturi foarte scăzute, pentru obţinerea de gaze foarte pure utilizate ca materii prime de industria chimică : Hidrogen (impuritati : 20 ppm) - Azot (O_2 : 5 ppm) - Ethylenă (C_2H_2 = 99,95 %) - Anhidridă carbonică (CO_2 puritate atomică).

15 % din producţia mondială, acesta este, de exemplu, procentajul de azot produs de aparatele AIR LIQUIDE instalate pe glob şi care, fixat sub formă de îngrăşăminte azotoase, reprezintă o cantitate anuală de 2.000.000 de tone metrice de azot. Gratie organizatiei sale de engineering AIR LIQUIDE poate să ofere uzine de preparare de gaze diverse de tipul "chei în mînă".

Instalaţie de producţie de 50.000 tone/an de ethylenă pură · Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine.

L'AIR LIQUIDE

DÉPARTEMENT CONSTRUCTIONS ET VENTES MÉCANIQUES

57, AV. CARNOT, CHAMPIGNY-S-MARNE (SEINE) TÉL. 472-97-40 TÉLEX. CHAMPAL CHAMP 23.884

Doresc să primesc fără angajament din partea mea :

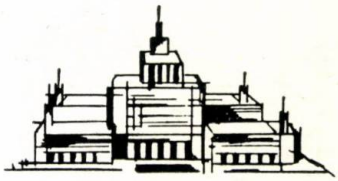
- ■ **O DOCUMENŢATIE DETAILATĂ**
- ■ **VIZITA DUMNEAVOASTRĂ**

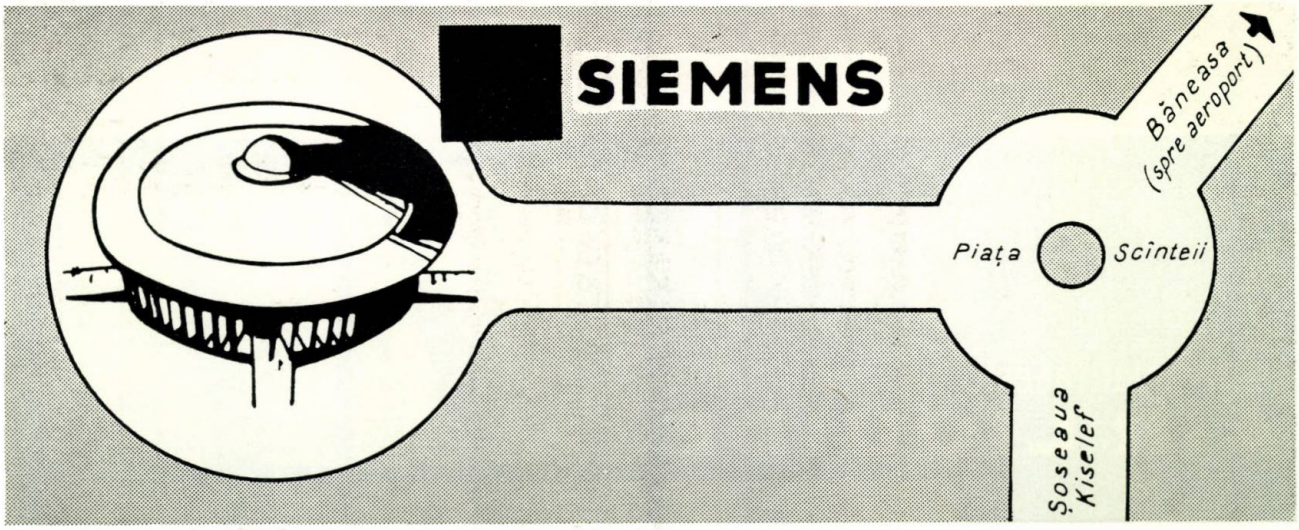
■ *Marcaţi cu o cruce căsuţa corespunzătoare*

PUB AL DCVM 17.65

NUMELE
SOCIETATEA
ADRESA
TELEFON

SIEMENS





Expoziția tehnică a Republicii Federale Germane

18—30 mai 1965

În pavilionul SIEMENS din cadrul expoziției prezentăm:

Scheme exemplificatoare de producere, transport și distribuire a energiei.

Scheme exemplificatoare din tehnica THYRISTOR pentru industria chimică și regulatoare de acționare pentru industria grea.

Instrumente de măsură și reglaj pentru automatizarea proceselor tehnologice.

Dispozitive și aparate de măsură electrice.

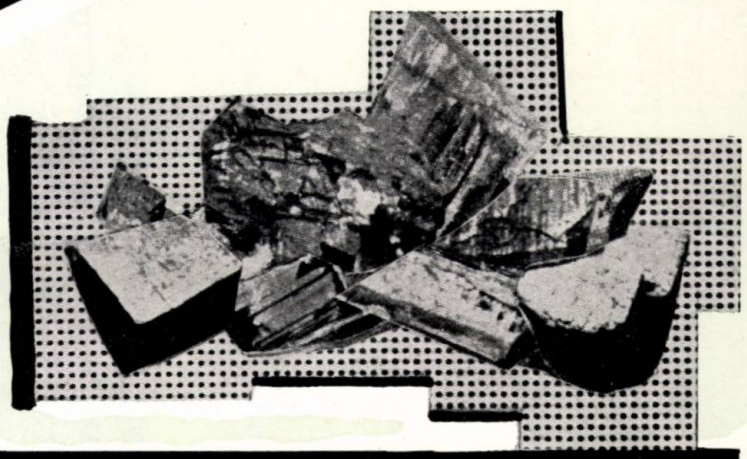
Aparate electroacustice și de tehnică cinematografică, aparate telefonice, elemente de construcție și tuburi.

Aparate Röntgen pentru diagnostic și terapie.

Aparate medicale electrofizice.

Produse dentare și aparate electroacustice auditive.

SIEMENS & HALSKE AKTIENGESELLSCHAFT
SIEMENS-SCHUCKERTWERKE AKTIENGESELLSCHAFT
SIEMENS - REINIGERWERKE AKTIENGESELLSCHAFT
Berlin West • München • Erlangen



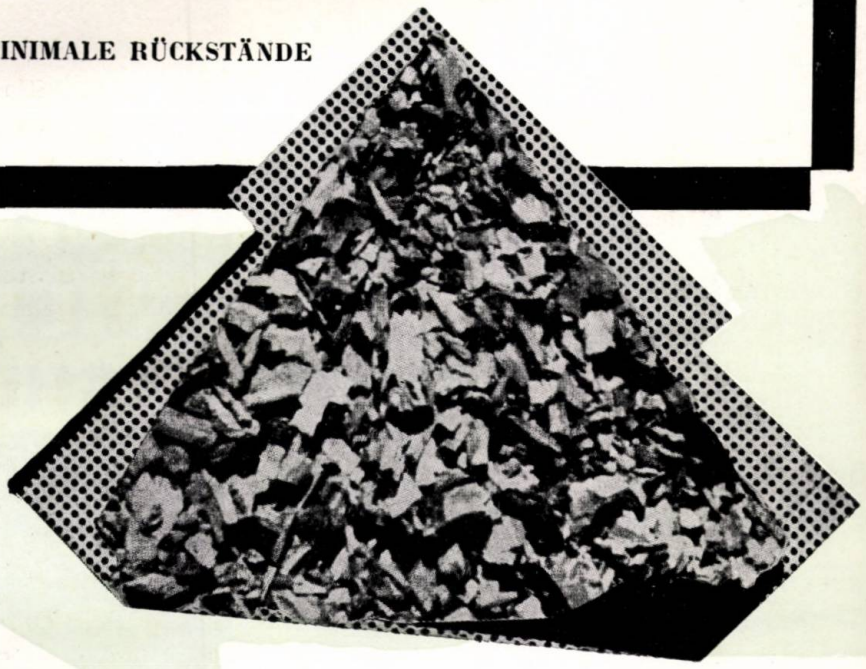
MEILER UND RETORTENHOLZKOHLE

GROSSKÖRNIG

HOHER HEIZWERT

MINIMALER FEUCHTIGKEITSGEHALT

MINIMALE RÜCKSTÄNDE



Lieferbar gesackt oder lose auf Wunsch des Kunden bietet an:

EXPORTLEMN

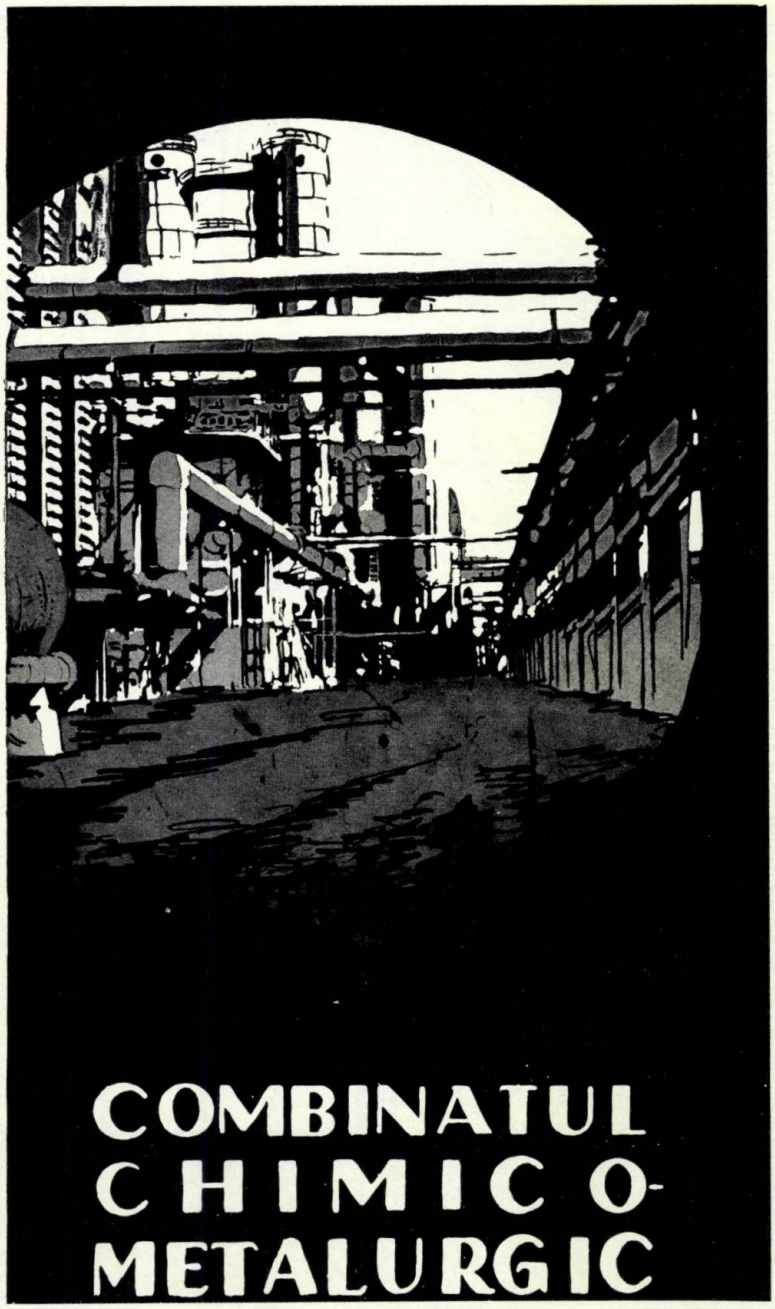
RUMÄNIEN, BUKAREST 4, Piața Rosetti; Postfach: 801
Telex: 362 und 363; Internationaler Fernruf: 243
Drahtanschrift: EXPORTLEMN—Bukarest

PRODUSE METALURGICE:

Plumb tehnic
Plumb pentru acumulator
Țevi de plumb
Table de plumb
Cupru electrolitic
Seleniu pentru redresoare
Telur pur
Litargă
Miniu de plumb

PRODUSE CHIMICE:

Acid sulfuric (contact și cameră)
Acid clorsulfonic
Oleum 20%
Bioxid de sulf lichefiat
Bicromat de sodiu
Anhidridă cromică
Sulfat de sodiu (cristalizat și anhidru)
Tiosulfat de sodiu (cal. I și uz foto)
Sulfat de zinc
Sulfat de magneziu
Pămînturi decolorante (Sondafin și Bamarin)
Phozocrezol



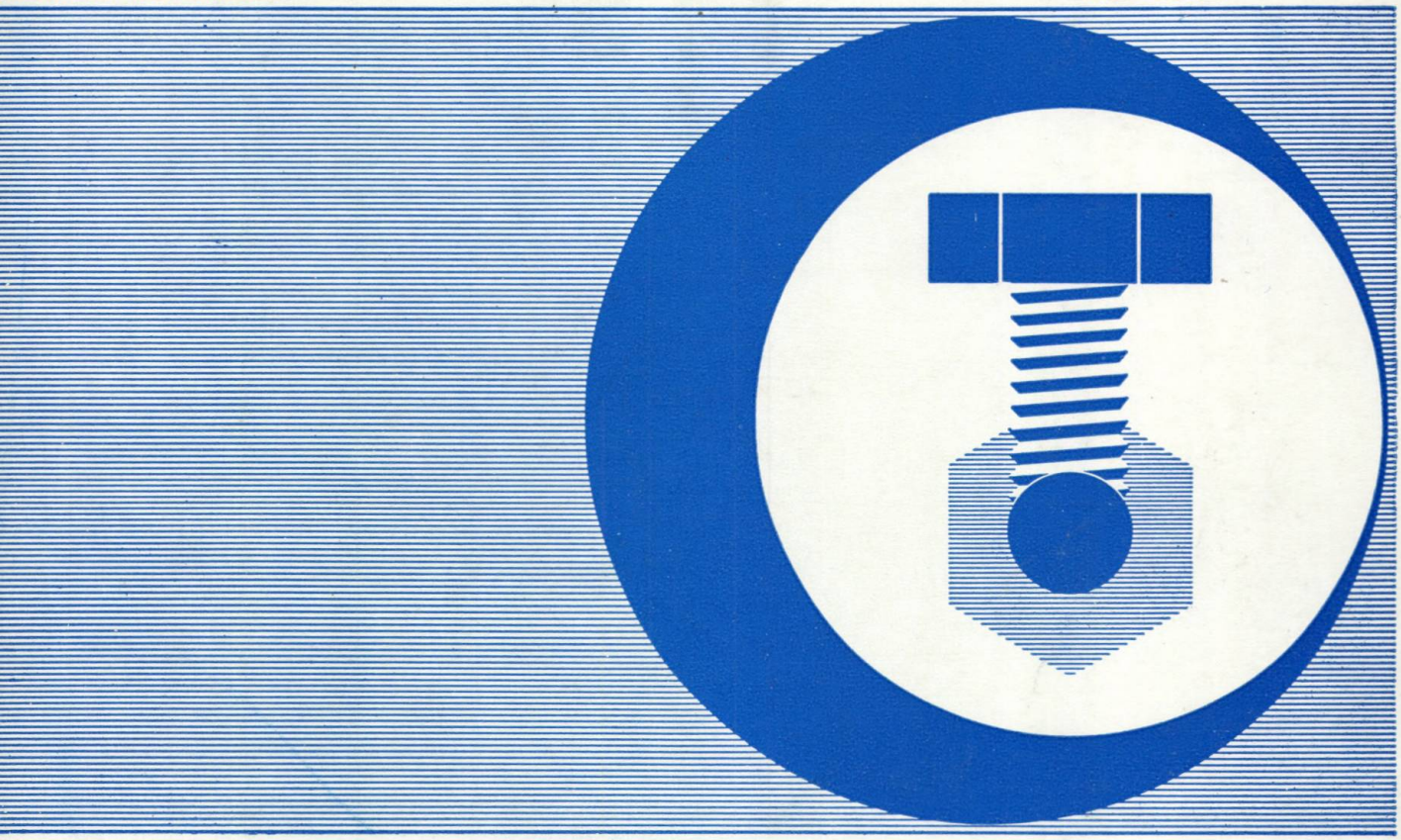
COMBINATUL CHIMICO-METALURGIC

GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ

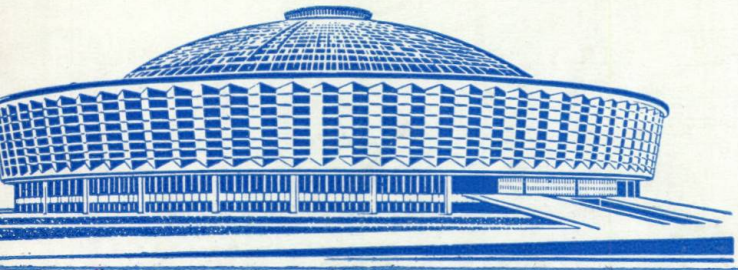
ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁRES DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

EXPOZIȚIA TEHNICA A REPUBLICII FEDERALE GERMANE

BUCUREȘTI 18-30 MAI 1965



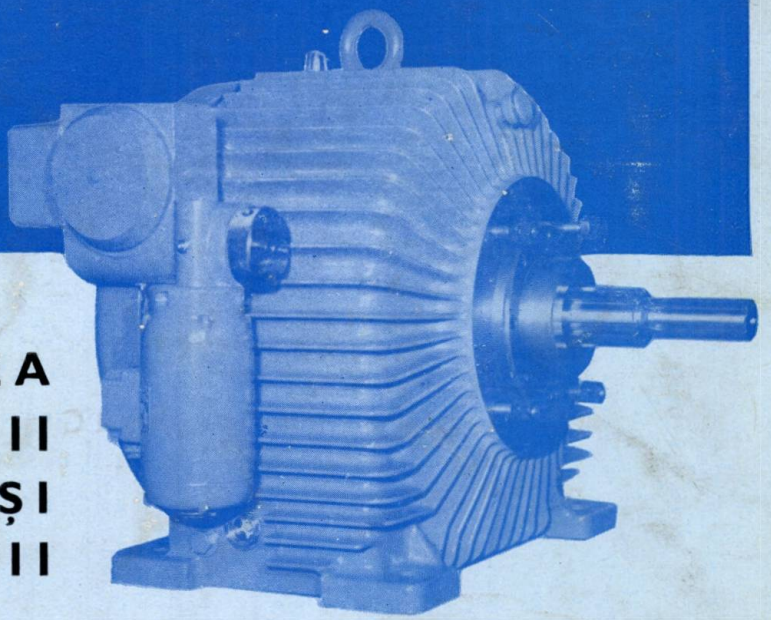
Noile realizări dobîndite pe o scară tot mai largă în domeniul științei și tehnicii influențează direct activitatea și viața noastră, rațională zînd-o și simplificînd-o.
Expoziția tehnică a Republicii Federale Germane prezintă un rezumat cuprinzător al celor mai noi realizări dobîndite de peste 400 importante firme din Republica Federală Germană în domeniile industriei oțelului și fierului, chimiei, construcțiilor de mașini, electrotehnicii, mecanicii de precizie și opticii.



BDUL. MĂRĂȘTI 67
(PIAȚA SCÎNTEII)

Vizitarea zilnic între orele
10-14 pentru specialiști și
14-19 pentru public

1965 SEP 20



AMELIORAREA CALITĂȚII ȘI CANTITĂȚII

turospid

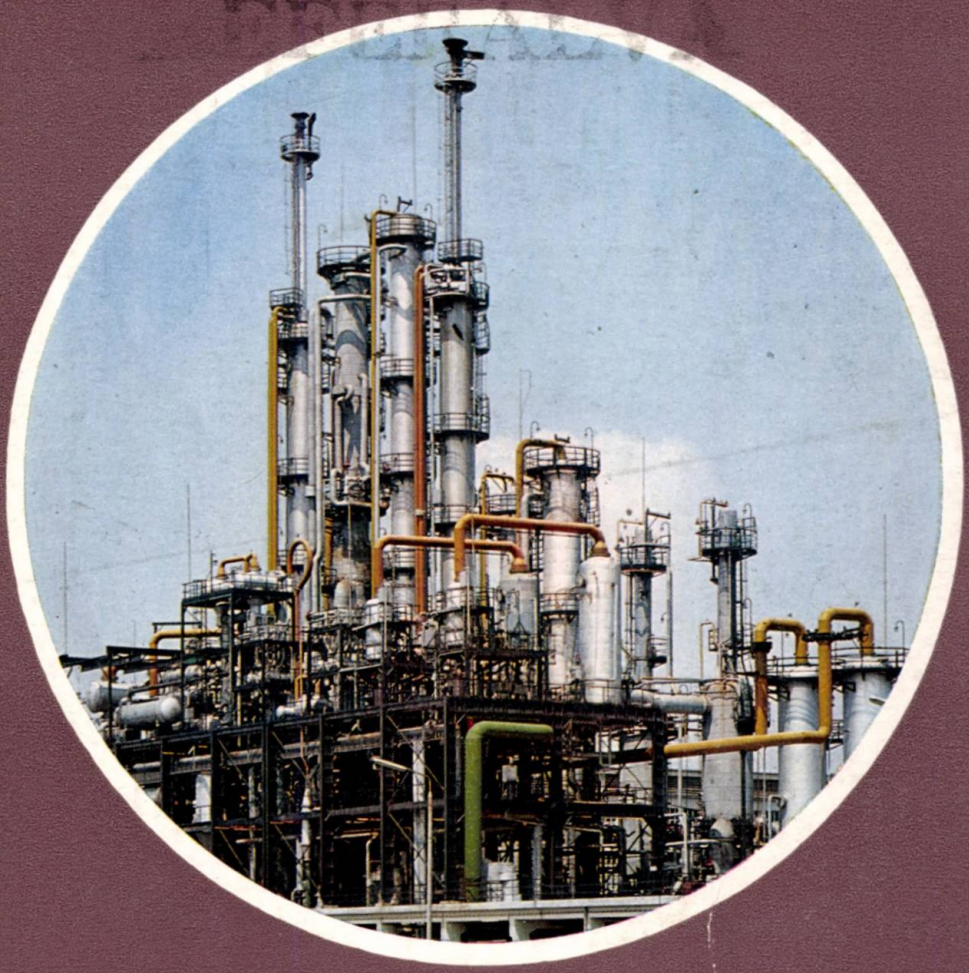
Și la filarea fibrelor chimice celulozice și sintetice, dispozitivele de reglare turospid au dat rezultate excelente.

Adresați-vă reprezentanților noștri la

EXPOZIȚIA TEHNICĂ A REPUBLICII FEDERALE GERMANE, BUCUREȘTI 18-30 MAI 1965

EISENWERK WÜLFEL Hannover-Wülfel
Postfach 16, Telex 9 22730

E 1446



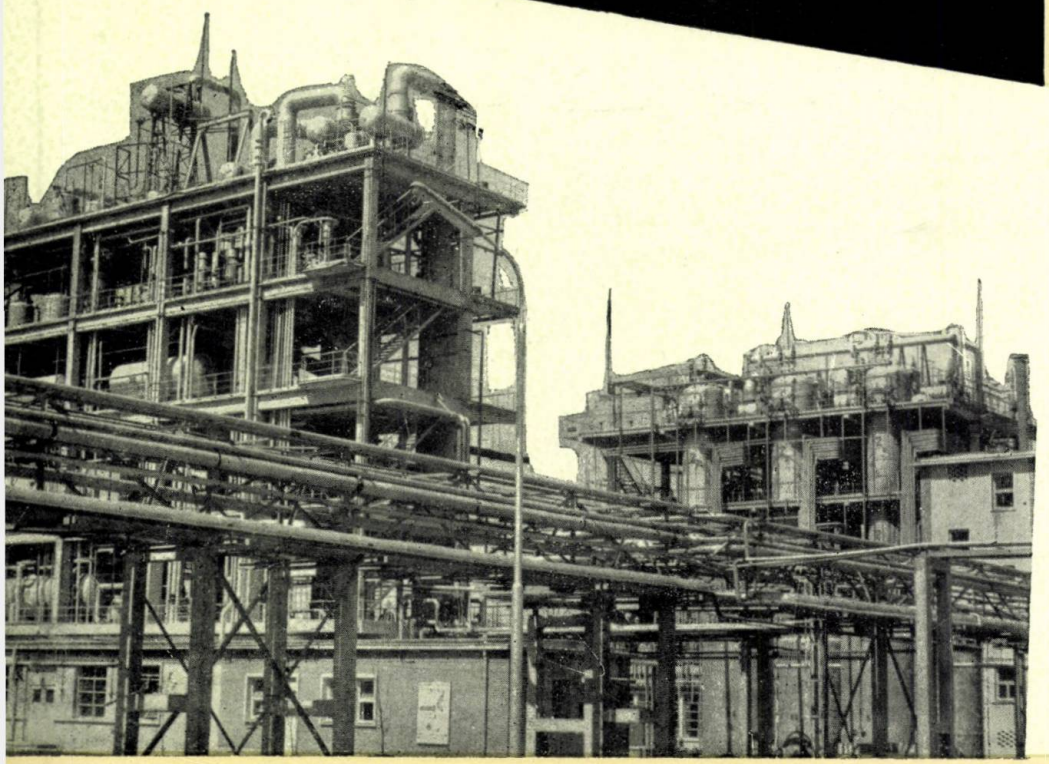
5

MAI 1965
Vol. 16, p. 249—310
★
BUCUREŞTI
ROMANIA

REVISTA DE CHIMIE

fenol

Pentru industria materialelor plastice, fabricarea fibrelor artificiale, sinteza coloranți și semifabricatelor



COMBINATU
DI
CAUCIUC
SINTETIC
Ş
PRODUSE
PETROCHIMICE

DIN ORAŞUL GHEORGHE GHEORGHIU-DE

acetona

Solvent în industria lacurilor ş
vopselelor pentru fabricarea
peliculelor cinematografice, a
mătăsii artificiale, a sticlei orga-
nice şi a substanţelor organice

E 1446

MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

REVISTA DE CHIMIE

Cuprins

Fl. DANEŞ şi F. STOICA	249—254	Extragerea şi purificarea iodului cu schimbători de ioni
A. DEMIAN	255—256	Coloranţi conţinînd grupe tiosulfat, o nouă realizare în chimia şi tehnologia coloranţilor organici de sinteză
I. CIOLAN	257—261	Cristalizarea
L. LITERAT	262—268	Contribuţii la problema nestoechiometriei oxizilor refractari. Studii asupra caracteristicilor magnetoelectrice ale unor alumine nestoechiometrice reducătoare
S. GHIPS	269—277	Unele aspecte ale eficacităţii economice a cercetării tehnico — ştiinţifice în industria chimică
M. MUSCAN, M. LÖBEL şi M. BĂNTOIU	278—284	Principii de estimare a costului utilajelor din industria chimică
P. SCHWARTZ	285	Avantajele utilizării propilenei în locul amestecului propan — propilenă în instalaţiile frigorifice de mare capacitate
H. W. UNTERMAN	286—287	Determinarea colorimetrică a griseofulvinei
TH. I. PIRTEA	288—289	Metode noi pentru determinarea gravimetrică a cadmiului şi plumbului
E. TĂTARU şi O. PIRINGER	290—292	Cromatograf automat pentru analiza deuteriului şi a altor amestecuri gazoase

SCURTE COMUNICĂRI

H. BERAL şi V. IGNAT	293	Dozarea *p*-acetaminobenzaldehidizonicotinoilhidrazonei din comprimate INHA
R. VASILIEV, J. FRUCHTER şi M. JECU	293—294	Dozarea în mediu neapos a clorhidratului de pethidină în prezenţa indicatorului galben metanil
H. BERAL, C. IVAN şi V. STOICESCU	294—295	Dozarea clorhidratului de *N*-metil-3-benzoil-4-hidroxi-4-fenil-piperidină şi a clorhidratului de procaină din produsul injectabil A.L.U.
I. BULETE şi I. POPA – ZELETIN	295	Sinteza clorurii de fenaciloximlargactil (C.F.O.L.), un nou antidot împotriva intoxicaţiilor cu compuşi organo-fosforici

PROTECŢIA MUNCII

295—296

CRONICĂ

296—297

DOCUMENTARE

298—307

INFORMAŢII ECONOMICE

308—309

CĂRŢI NOI

310

COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. I. Moldovan, redactor responsabil, ing. Edith Beral, prof. dr. ing. E. Bratu, membru corespondent al Academiei R.P.R., Laureat al Premiului de Stat, ing. A. Diaconescu, acad. prof. dr. C. Drăgulescu, ing. D. Goidea, acad. prof. dr. ing. C. D. Neniţescu, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. I. V. Nicolescu, acad. prof. dr. ing. Cr. Simionescu, Laureat al Premiului de Stat, ing. Th. Sorin, ing. I. Velea, prof. dr. ing. M. Zapan

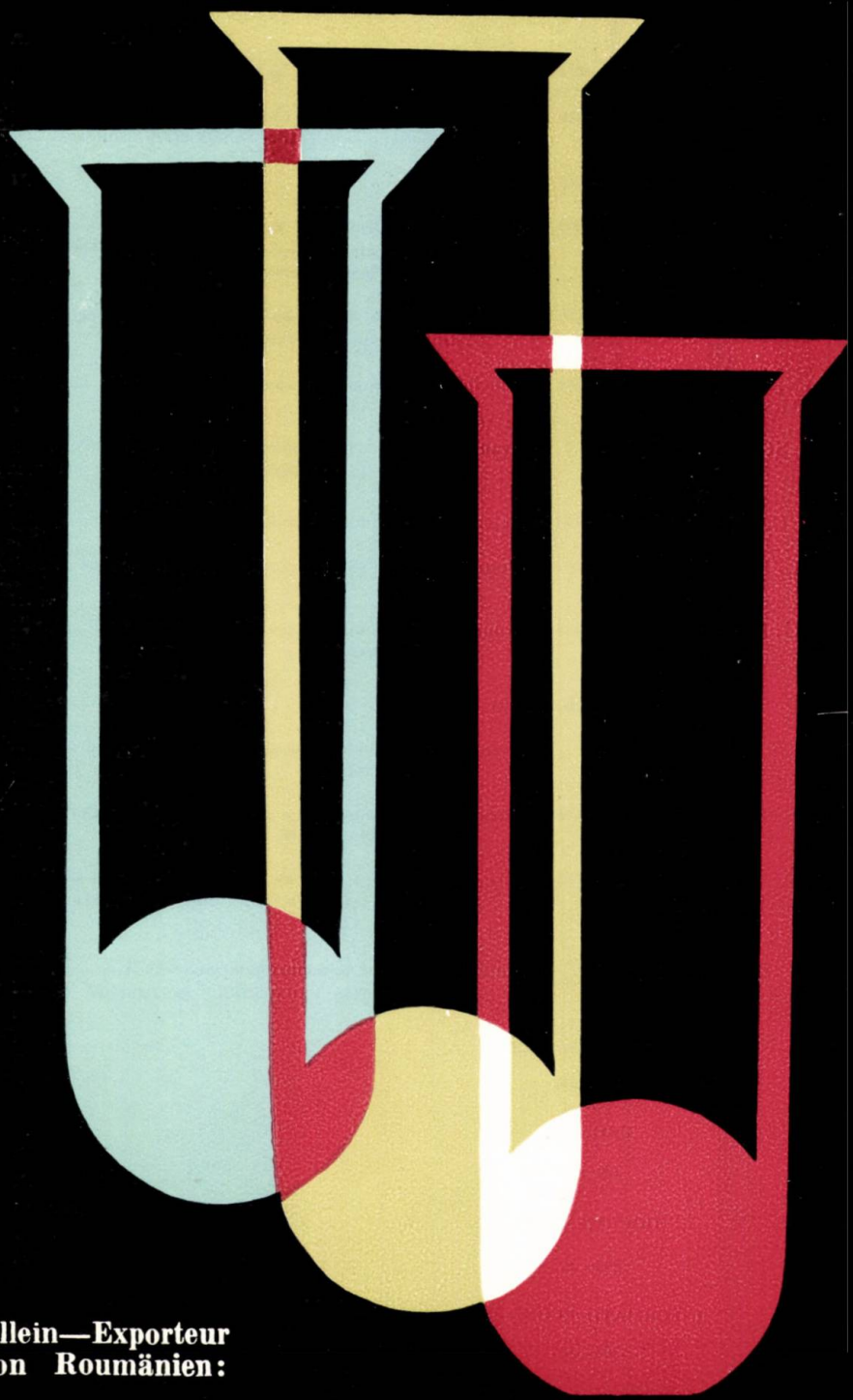
Fotografia de pe coperta I reprezintă instalaţia de acetilenă de la Combinatul chimic—Borzeşti.

Our frontcover shows the acetylene plant from the Chemical Works Borzeşti.

Фотоснимок на первой обложке: ацетиленовая установка на Химкомбинате Борзешт.

HOCHWERTIGE RUMÄNISCHE FARBSTOFFE:

CHIMIMPORT



- Direkt-Farbstoffe
- Direkt-lichtechte Farbstoffe
- Säure-Farbstoffe
- Schwefel-Farbstoffe
- Azonaphtol-Farbstoffe
- Induline

– FÜR DIE TEXTILINDUSTRIE
– FÜR DIE LEDERINDUSTRIE
– FÜR DIE PAPIERINDUSTRIE

Allein—Exporteur von Roumänien:

CHIMIMPORT—BUKAREST

Bd. Republicii, 10 ✧ Postfach 525 ✧ Telex 215 ✧ Telefon 16.06.36

Telegrammadresse: CHIMIMPORT BUKAREST

E 1446

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

Contents

Fl. DANEŞ and F. STOICA,

Iodine extraction and purification by means of ion exchangers..... 249

A. DEMIAN,

Dyes containing thiosulphate groups as a new achievement in the technology of organic synthesis dyes 255

I. CIOLAN,

The crystallization 257

L. LITERAT,

Contributions to the problem of the non-stoichiometry of refractory oxides. Studies concerning the magnetochemical characteristics of some non-stoichiometric reducing aluminas 262

S. GHIPS,

Some aspects of the economic efficiency of technical-scientifical research in the chemical industry 269

M. MUSCAN, M. LÖBEL and M. BĂNTOIU,

Cost estimation principles for the chemical industry equipment 278

P. SCHWARTZ,

The utilization of the propane—propene mixture as a refrigerating agent.... 285

H. W. UNTERMAN,

The colorimetric determination of griseofulvene 286

TH. I. PIRTEA,

New methods for the gravimetric determination of cadmium and lead..... 288

E. TĂTARU and O. PIRINGER,

Automatic chromatograph for the analysis of deuterium and other gaseous mixtures 290

BRIEF REPORTS

H. BERAL and V. IGNAT,

The determination of *p*-acetaminobenzaldehyde-isonicotinoil-hydrazone in the INHA tablets 293

R. VASILIEV, J. FRUCHTER and M. JECU,

The determination in nonaqueous medium of pethidine hydrochlorate in the presence of the methanyl yellow indicator.... 293

H. BERAL, C. IVAN and V. STOICESCU,

The determination of the *N*-methyl-3-benzoil-4-hydroxi-4-phenyl-piperidine hydrochlorate and procain hydrochlorate in the injectable A.L.U. product 294

I. BULETE and I. POPA-ZELETIN,

The synthesis of the phenacyloxim-largactyl chloride (C.F.O.L.) as a new antidote against intoxications with organophosphoric compounds..... 295

LABOUR PROTECTION..... 295
CHRONICLE 296
DOCUMENTATION..... 298
ECONOMIC NEWS 308
NEW BOOKS 310

A. Demian: **Dyes containing thiosulphate groups as a new achievement in the technology of organic synthesis dyes.**

The obtention and application of the Bunte colouring salts is described. These salts contain thiosulphate groups which impart them a good water solubility. The new dyes are convenient for both wool and cotton. The dyeing mechanism in both cases is shortly described as well as the basic obtention processes of these dyestuffs.

Rev. Chim. 16, 5, p. 255
D.C. 667.212.002.2

S. Ghips: **Some aspects of the economic efficiency of technical-scientifical research in the chemical industry.**

After describing some of the methods presently used for calculating the economic efficiency of the research work, a few examples are given for illustrating the economic efficiency of different research activities carried out and applied in our chemical industry. The fact is stressed that besides the purely-pecuniary efficiency several factors should also be considered as for instance avoiding to buy foreign-licenses, improving the quality of products, modernizing the techniques, etc.

To increase the effectiveness of scientific research some suggestions are made for improving the planning of such activities closely connected with the future requirements of the chemical industry and for the further organizational improvement of research processes by the most rational utilization of research forces and time.

Rev. Chim. 16, 5, p. 269
D.C. 66.01.001.5

A. Muscan, M. Löbel and M. Băntoiu: **Cost estimation principles for the chemical industry equipment.**

The high variability of the technologies involved by the modern chemical industry requires an ever increasing variety of equipment which though belonging to a comparatively small number of types nevertheless presents some differences reflected in their purchase costs.

In order to achieve a correct, unitary and effective estimation of equipment costs it is suggested to establish them by component elements. On this basis, some cartograms may be worked out by equipment types according to the functional parameters.

Rev. Chim. 16, 5, p. 278
D.C. 66.013.5.003.12

H. W. Unterman: **The colorimetric determination of griseofulvene.**

The description is given of a determination method of griseofulvene from the pure products and tablets, based on the yellow colouring formed by griseofulvene with the hydrazide of the isonicotinic acid in a warm, alkaline medium. The colouring reaction (sensibility 3γ) may serve for griseofulvene identification in the presence of other antibiotics.

Rev. Chim. 16, 5, p. 286
D.C. 615.779.932:545.81

Th. I. Pirtea: **New methods for the gravimetric determination of cadmium and lead.**

New methods are described for the gravimetric determination of cadmium and lead, under the form of $[Cd(C_{10}H_8N_2)](SCN)_2$ and $[Pb(C_{10}H_8N_2)](SCN)_2$ compounds. The precipitants are aqueous solutions of α,α'-dipyridyl hydrochloride, respectively α,α'-dypirydyl nitrate in the presence of ammonium thiocyanate. The methods also permit the determination of cadmium and lead in the presence of the elements Na, K, Ca, Sr, Ba, Mg, Be, Al, Cr, Sc and NH_4^+-ions.

Rev. Chim. 16, 5, p. 288
D.C. 546.48.04:546.815.04:545.12

E. Tătaru and O. Piringer: **Automatic chromatograph for the analysis of deuterium and other gaseous mixtures.**

The construction is described for an automatic gas chromatograph for the analysis of deuterium in hydrogen. The test-introducing device which consists of a pneumatically controlled microvalve system allows to perform analyses with two different gaseous currents. The impurities are removed from the hydrogen tests and the relative deuterium content is determined by thermic conductibility measurements.

Rev. Chim. 16, 5, p. 290
D.C. 545.844.084:546.11.02.04

Содержание

Ф. ДАНЕШ и Ф. СТОЙКА,
Извлечение и очистка йода ионно-обменниками 249

А. ДЕМИАН,
Красители содержащие тиосульфатные группы — новейшее достижение в области технологии синтетических органических красителей 255

И. ЧОЛАН,
Кристаллизация 257

Л. ЛИТЕРАТ,
К вопросу нестехиометрии огнеупорных окислов. Изучение магнитохимических характеристик ряда восстановительных нестехиометрических глиноземов... 262

С. ГИПС,
Ряд аспектов экономической эффективности научно-технических исследований в химической промышленности 269

М. МУСКАН, М. ЛЕБЕЛЬ и М. БЭНТОЮ,
Принципы оценки стоимости оборудования для химической промышленности 278

П. ШВАРЦ,
Применение пропан—пропиленовой смеси для охлаждения 285

Х. В. УНТЕРМАН,
Колориметрическое определение гризеофульвина 286

Т. И. ПИРТЯ,
Новейшие методы гравиметрического определения кадмия и свинца 288

Е. ТАТАРУ и О. ПИРИНГЕР,
Автоматический хроматограф для анализа дейтерия и других газовых смесей 290

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Х. БЕРАЛ и В. ИГНАТ,
Определение *n*-ацетаминобензалдегид-изоникотиноил-гидразона в таблетках ИНХА 293

Р. ВАСИЛЬЕВ, Ж. ФРУХТЕР и М. ЖЕКУ,
Определение в неводной среде хлоргидрата петидина в присутствии индикатора метанила желтого 293

Х. БЕРАЛ, К. ИВАН и В. СТОЙЧЕСКУ,
Определение хлоргидрата *N*-метил-3-бензоил-4-гидрокси-4-фенилпиперидина и хлоргидрата прокаина в препарате для впрыскивания АЛУ 294

И. БУЛЕТЕ и И. ПОПА-ЗЕЛЕТИН:
Синтез хлорида фенацилоксим — ларгактила (C.F.O.L.) — нового противоядия для борьбы с отравлениями, вызываемыми органофосфорными соединениями 295

ОХРАНА ТРУДА 295
ХРОНИКА 296
ДОКУМЕНТАЦИЯ 298
ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИИ 308
НОВЫЕ КНИГИ 310

А. Демиан: **Красители, содержащие тиосульфатные группы — новейшее достижение в области технологии синтетических органических красителей.**

Описывается получение и применение красительных солей Бунте. Эти соли содержат тиосульфатные группы, обеспечивающие их лучшую водорастворимость. Новые красители окрашивают как шерсть, так и хлопок. Вкратце приводится механизм окраски в обоих случаях, а также описываются основные процессы получения этих красителей.

Rev. Chim. 16, 5, p. 255
Д.К. 667.212.002.2

С. Гипс: **Ряд аспектов экономической эффективности научно-технических исследований в химической промышленности.**

После описания некоторых из применяемых ныне методов расчета экономической эффективности исследований приводятся несколько примеров расчета экономической эффективности ряда исследований проведенных и примененных в румынской промышленности. При этом подчеркивается, что наряду с эффективностью в чисто денежном выражении при оценке эффективности исследований, необходимо учитывать также и другие факторы, как например, возможность избежать приобретения заграничных лицензий, качественное улучшение продукции, модернизацию процессов и проч.

В целях повышения эффективности исследований предлагается усовершенствование планирования в этой области, применительно к дальнейшим нуждам химической промышленности, а также усовершенствования организации исследовательского процесса путем наиболее целесообразного использования рабочей силы и времени.

Rev. Chim. 16, 5, p. 269
Д.К. 66.01.001.5

А. Мускан, М. Лебель и М. Бентою: **Принципы оценки стоимости оборудования для химической промышленности.**

Значительное разнообразие технологии, применяемой в современной химической промышленности обусловливает соответствующее разнообразие оборудования. Несмотря на то, что это последнее может быть представлено относительно небольшим числом типов, все же, имеется ряд различий, что отражается в стоимости их приобретения.

Для проведения правильной единообразной и оперативной оценки стоимости оборудования, предлагается его уточнение по составным элементам. На основании этих последних могут быть разработаны картограммы по типам оборудования в зависимости от функциональных параметров.

Rev. Chim. 16, 5, p. 278
Д.К. 66.013.5.00.12

Х. В. Унтерман: **Колориметрическое определение гризеофульвина.**

Описывается метод определения гризеофульвина в чистых продуктах и в таблетках,основанный на желтой окраске, образуемой гризеофульвином с гидразидом изоникотиновой кислоты в щелочной среде, при подогревании. Реакция цвета (чувствительность 3 γ) может служить также для идентификации гризеофульвина в присутствии других антибиотиков.

Rev. Chim. 16, 5, p. 286
Д.К. 615.779.932:545.81

Т. И. Пиртя: **Новейшие методы гравиметрического определения кадмия и свинца.**

Предложены два новых гравиметрических метода определения кадмия и свинца в виде соединений $[Cd(C_{10}H_8N_2)](SCN)_2$ и $[Pb(C_{10}H_8N_2)](SCN)_2$. В качестве осаждающего реактива применяются водные растворы хлоргидрата, соответственно азотата α,α′ — дипиридила, в присутствии тиоцианата аммония. Метод позволяет определять кадмий и свинец в присутствии следующих элементов: Na, K, Ca, Sr, Ba, Mg, Be, Sc, Al, Cr и ионов NH_2^+.

Rev. Chim. 16, 5, p. 288
Д.К. 546.48.04:546.815.04:545.12

Е. Татару и О. Пирингер: **Автоматический хроматограф для анализа дейтерия и других газовых смесей.**

Описывается конструкция автоматического газового хроматографа для анализа дейтерия в водороде. Приспособление для введения проб состоит из системы микровентилей с пневматическим приводом, позволяя проводить анализы в двух различных газовых потоках. Пробы водорода очищаются от примесей, причем относительное содержание дейтерия определяется измерениями теплопроводности.

Rev. Chim. 16, 5, p. 290
Д.К. 545.844.084:546.11.02.04

Inhalt

Fl. DANEŞ und F. STOICA,
Die Extraktion und Reinigung von Iod mittels Ionenaustauschern 249

A. DEMIAN,
Thiosulfat-Gruppen enthaltende Farbstoffe, ein Fortschritt in der Chemie und Technologie der organischen Synthese-Farbstoffe 255

I. CIOLAN,
Die Kristallisation 257

L. LITERAT,
Beiträge zum Problem der Nichtstoechiometrie der feuerfesten Oxyde. Das Studium der magnetochemischen Charakteristiken einiger nichtstoechimetrischen reduzierenden Tonerden 262

S. GHIPS,
Einige Betrachtungen über die Wirtschaftlichkeit der technisch-wissenschaftlichen Forschungen in der chemischen Industrie 269

A. MUSCAN, M. LÖBEL und M. BĂNTOIU,
Bewertungsprinzipien für den Kostenpreis der Ausrüstungen in der chemischen Industrie 278

P. SCHWARTZ,
Die Verwendung des Gemisches Propan — Propilän als Kältemittel..... 285

H. W. UNTERMAN,
Die kolorimetrische Bestimmung des Griseofulvins 286

TH. I. PIRTEA,
Neue Methoden zur gravimetrischen Bestimmung von Cadmium und Blei.. 288

E. TĂTARU und O. PIRINGER,
Automatischer Chromatograph für die Bestimmung von Deuterium und anderer Gasgemische 290

KURZREFERATE

H. BERAL und V. IGNAT,
Die Bestimmung des *p*-Acetoaminobenzaldehyd-isonikotinoyl-hydrazons in INHA-Tabletten 293

R. VASILIEV, J. FRUCHTER und M. JECU,
Die Bestimmung des Pethidin-Chlorhydrats in wasserfreiem Medium in Gegenwart von Methanylgelb als Indikator 293

H. BERAL, C. IVAN und V. STOICESCU,
Die Bestimmung des *N*-Methyl-3-benzoyl-4-hydroxy-4-Phenylpiperidin-Chlorhydrats und des Procain-Chlorhydrats im Injektionspräparat A.L.U. 294

I. BULETE und I. POPA-ZELETIN,
Die Synthese des Phenacyl-oxim-largactilchlorids (C.F.O.L.), ein neues Gegenmittel für Vergiftungen mit phosphororganischen Verbindungen..... 295

ARBEITSSCHUTZ 295
CHRONIK..... 296
DOKUMENTIERUNG..... 298
WIRTSCHAFTLICHE INFORMATIONEN 308
NEUE BÜCHER 310

A. Demian: **Thiosulfat-Gruppen enthaltende Farbstoffe, ein Fortschritt in der Technologie und Chemie der organischen Synthese-Farbstoffe.**

Es wird die Synthese und Anwendung der Buntesalze als Farbstoffe beschrieben. Diese Verbindungen enthalten Thiosulfat-Gruppen, welche eine gute Wasserlöslichkeit bedingen. Die neuen Farbstoffe sind sowohl für das Färben von Wolle als auch von Baumwolle bestimmt. Der Verfasser legt kurz den Färbungsmechanismus in beiden Fällen, sowie die Grundverfahren zur Synthese der genannten Farbstoffe dar.

Rev. Chim. **16**, 5, S. 255
D.K. 667.212.002.2

S. Ghips: **Einige Betrachtungen über die Wirtschaftlichkeit der technisch-wissenschaftlichen Forschung in der chemischen Industrie.**

Nach einer Darlegung der vorhandenen Berechnungsmethoden für die Wirtschaftlichkeit der Forschung, werden mehrere Beispiele solcher Berechnungen für durchgeführte Forschungsarbeiten die in der chemischen Industrie unseres Landes zur Anwendung kamen, gegeben. Es wird hervorgehoben, dass ausser der rein finanziellen Wirtschaftlichkeit, noch andere Faktoren, wie zum Beispiel der Verzicht auf den Ankauf von fremden Lizenzen, die Qualitätsverbesserung der Produkte, die Modernisierung der Verfahren u.s.w. bei der Bewertung des Wirtschaftlichkeitsgrades der Forschungen berücksichtigt werden müssen.

Zwecks Erhöhung der Wirtschaftlichkeit der Forschungsarbeiten wird eine verbesserte Planung der letzteren in Anbetracht der zukünftigen Forderungen der chemischen Industrie empfohlen, sowie auf eine verbesserte Organisierung des Forschungsprozesses durch eine möglichst rationelle Verteilung der Arbeitskräfte und der Forschungsdauer hingewiesen.

Rev. Chim. **16**, 5, S. 269
D.K. 66.01.001.5

A. Muscan, M. Löbel und M. Băntoiu: **Bewertungsprinzipien für den Kostenpreis der Ausrüstungen in der chemischen Industrie.**

Die grosse Vielfältigkeit der Technologien in der modernen chemischen Industrie bestimmt eine entsprechende Vielfältigkeit der Ausrüstungen, welche, obwohl in eine relativ geringe Typenanzahl einreihbar gewisse Unterschiede aufweisen, die sich in deren Kaufpreis ausprägen.

Um eine korrekte, einheitliche und operative Bewertung des Kostenpreises der Ausrüstungen zu erzielen wird es vorgeschlagen den Preis auf Grund von Bestandkomponenten festzulegen. Auf dieser Basis können Kartogramme per Ausrüstungstyp in Abhängigkeit von den Betriebsparametern aufgestellt werden.

Rev. Chim. **16**, 5, S. 278
D.K. 66.013.5.003.12

H. W. Unterman: **Die kolorimetrische Bestimmung des Griseofulvins.**

Es wird eine Bestimmungsmethode für Griseofulvin in reinen Produkten und Tabletten beschrieben, welche eine gelbe Färbung in Gegenwart von Isonikotinsäurehydrazid in alkalischem Medium unter Erwärmung gibt. Die Farbreaktion (Empfindlichkeit 3 γ) kann auch zum Nachweis von Griseofulvin in Gegenwart anderer Antibiotika dienen.

Rev. Chim. **16**, 5, S. 286
D.K. 615.779.932 : 545.81

Th. I. Pirtea: **Neue Methoden zur gravimetrischen Bestimmung von Cadmium und Blei.**

Es werden zwei neue gravimetrische Methoden zur Bestimmung von Cadmium und Blei $[Cd(C_{10}H_8N_2)](SCN)_2$ und $[Pb(C_{10}H_8N_2)](SCN)_2$ vorgeschlagen. Als Fällungsreagenz werden wässerige Lösungen von α,α'-Dipyridylchlorhydrat, bezw. Nitrat in Gegenwart von Ammoniumthiocyanat verwendet. Die Methoden ermöglichen die Bestimmung von Cadmium und Blei in Gegenwart von Na, K, Ca, Sr, Ba, Mg, Be, Sc, Al, Cr und NH_4^+ — Ionen.

Rev. Chim. **16**, 5, S. 288
D.K. 546.48.04 : 546.815.04 : 545.12

E. Tătaru und O. Piringer: **Automatischer Chromatograph für die Bestimmung von Deuterium und anderer Gasgemische.**

Es wird der Bau eines automatisch gesteuerten Gaschromatographen zur Bestimmung von Deuterium in Wasserstoff beschrieben. Die Vorrichtung zur Probeeinführung besteht aus einem Mikroventilsystem mit pneumatischem Antrieb und ermöglicht die Durchführung der Bestimmungen in zwei verschiedenen Gasströmungen. Die Wasserstoffproben werden von Verunreinigungen befreit und der relative Deuteriumgehalt wird durch Wärmeleistungsmessungen bestimmt.

Rev. Chim. **16**, 5, S. 290
D.K. 545.844.084 : 546.11.02.04

Sommaire

Fl. DANEŞ et F. STOICA,
Extraction et purification de l'iode à l'aide des échangeurs d'ions..... 249

A. DEMIAN,
Les colorants contenant des groupes thiosulfates, une nouvelle réalisation dans la technologie des colorants organiques de synthèse 255

I. CIOLAN,
La cristallisation 257

L. LITERAT,
Contributions au problème de la non-stoechiométrie des oxydes réfractaires. Etudes sur les caractéristiques magnétochimiques de certaines alumines non-stoechiométriques réductrices 262

S. GHIPS,
Quelques aspects de l'efficacité économique de la recherche technico-scientifique dans l'industrie chimique.... 269

M. MUSCAN, M. LÖBEL et M. BANTOIU,
Principes pour estimer le prix de revient de l'outillage pour l'industrie chimique 278

P. SCHWARTZ,
Emploi du mélange propane—propylène comme agent frigorifique..... 285

H. W. UNTERMAN,
Dosage colorimétrique de la griséofulvine 286

TH. I. PIRTEA,
Nouvelles méthodes de dosage gravimétrique du cadmium et du plomb.... 288

E. TATARU et O. PIRINGER,
Chromatographe automatique pour l'analyse du deutérium et d'autres mélanges gazeux 290

BRÈVES COMMUNICATIONS

H. BERAL et V. IGNAT,
Dosage de la *p*-acétaminobenzaldehyde-isonicotinoyl-hydrazone dans les comprimés de INHA 293

R. VASILIEV, J. FRUCHTER et M. JECO,
Dosage en milieu non aqueux du chlorhydrate de péthydine en présence du jaune de méthanyle comme indicateur.... 293

H. BERAL, C. IVAN et V. STOICESCO,
Dosage du chlorhydrate de *N*-méthyl-3-benzoyl-4-hydroxy-4-phényl pipéridine et du chlorhydrate de procaïne dans le produit injectable A.L.U..... 294

I. BULETE et I. POPA-ZELETIN,
Synthèse du chlorure de phénocyl-oxime-largactyl (C.F.O.L.), nouvel antidote contre les intoxications aux composés organo-phosphoriques 295

SÉCURITÉ DU TRAVAIL 295
CHRONIQUE 296
DOCUMENTATION 298
INFORMATIONS ÉCONOMIQUES 308
LIVRES NOUVEAUX 310

A. Demian: **Les colorants contenant des groupes thiosulfates, une nouvelle réalisation dans la technologie des colorants organiques de synthèse.**

On décrit l'obtention et les applications des sels Bunte colorants. Ils contiennent des groupements thiosulfates qui leur assure une bonne solubilité dans l'eau. Ces nouveaux colorants teignent aussi bien la laine que le coton. On décrit brièvement le mécanisme de teinture dans les deux cas et les procédés fondamentaux pour l'obtention de ces colorants.

Rev. Chim. **16**, 5, p. 255
C.D. 667.212.002.2

S. Ghips: **Quelques aspects de l'efficacité économique de la recherche technico-scientifique dans l'industrie chimique.**

Après avoir présenté quelques-unes de méthodes de calcul de l'efficacité économique de la recherche, actuellement en vigueur, l'auteur cite quelques exemples des résultats du calcul de l'efficacité économique de certaines recherches effectuées et appliquées dans l'industrie chimique de notre pays. On attire l'attention sur le fait qu'outre l'efficacité purement pécuniaire il faut aussi tenir compte, pour aprécier l'efficacité de la recherche, d'autres facteurs comme par exemple, la suppression de l'achat de licences de l'étranger, l'amélioration de la qualité des produits, la modernisation des procédés, etc. Afin d'augmenter l'efficacité de la recherche, on propose d'en améliorer la planification en la rattachant plus intimement aux besoins futurs de l'industrie chimique, et d'améliorer l'organisation de processus de recherche en utilisant le plus judicieusement possible les forces et le temps de recherche.

Rev. Chim. **16**, 5, p. 269
C.D. 66.01.001.5

A. Muscan, M. Löbel et M. Bantoiu: **Principes pour estimer le prix de revient de l'outillage pour l'industrie chimique.**

La grande variété des technologies de l'industrie chimique moderne implique une variété correspondante de l'outillage qui, tout en pouvant s'encadrer dans un nombre de types relativement réduit, présente cependant certaines différences qui se reflètent dans le prix.
Afin de réaliser une estimation correcte, unitaire et opérative du prix de l'outillage, on propose d'établir celui-ci d'après les éléments composants. On peut ainsi élaborer des cartogrammes pour chaque type d'outillage en fonction des paramètres fonctionnels.

Rev. Chim. 16, 5, p. 278
C.D. 66.013.5.003.12

H. W. Unterman: **Dosage colorimétrique de la griséofulvine.**

On décrit une méthode de dosage de la griséofulvine dans les produits purs et les tablettes, basée sur la coloration jaune que donne la griséofulvine avec l'hydrazide de l'acide isonicotinique en milieu alcalin et à chaud. La réaction de coloration (sensibilité 3 γ) peut aussi servir à identifier la griséofulvine en présence d'autres antibiotiques.

Rev. Chim. **16**, 5, p. 286
C.D. 615.779.932 : 545.81

Th. I. Pirtea: **Nouvelles méthodes de dosage gravimètrique du cadmium et du plomb.**

On décrit deux nouvelles méthodes de dosage gravimétrique du cadmium et du plomb à l'état de $[Cd(C_{10}H_8N_2)]\,(SCN)_2$ et $[Pb(C_{10}H_8N_2)]\,(SCN)_2$. On emploie comme réactif précipitant, des solutions aqueuses de chlorhydrate, respectivement de nitrate d'α,α'-dipyridyle, en présence du thiocyanate d'ammonium. Les méthodes permettent aussi le dosage du cadmium et du plomb en présence des éléments Na, K, Ca, Sr, Ba, Mg, Be, Sc, Al, Cr et des ions NH_4^+.

Rev. Chim. **16**, 5, p. 288
C.D. 546.48.04 : 564.815.04 : 545.12.

E. Tataru et O. Piringer: **Chromatographe automatique pour l'analyse du deutérium et d'autres mélanges gazeux.**

On décrit la construction d'un chromatographe automatique de gaz pour l'analyse du deutérium dans l'hydrogène. Le dispositif pour introduire les essais consiste en un système de microsoupapes actionnées pneumatiquement qui permet d'effectuer les analyses dans deux courants gazeux différents. Les échantillons d'hydrogène sont purifiés de leurs impuretés et la teneur relative en deutérium est déterminée par des mesures de conductibilité thermique.

Rev. Chim. **16**, 5, p. 290
C.D. 545.844.084 : 546.11.02.04

The Rumanian pharmaceutical industry

The pharmaceutical industry is the youngest industrial sector in Rumania. Both the production volume and technical level of this young indigenous industry have been considerably raised in recent years. A strong raw material basis ensured the rational development of its different branches and an impressive number of specialists have deepened their specialization by thoroughly studying the relevant problems in educational and research institutes and by carrying out their practical activities in production. The specialization of the factories contributed to the establishment of an organizational system offering the Rumanian pharmaceutical industry the possibility of continuously introducing new products and meeting the quality conditions required by the 8-th Rumanian Pharmacopoeia and the international pharmacopoeia as well.

The high quality of the products supplied by the Rumanian pharmaceutical industry is assured by a systematical and extensive control.

Each enterprise possesses an organized control system carrying out the activities connected with the control of: *(a)* raw materials, *(b)* intermediates and technological manufacturing stages, *(c)* finished products, *(d)* counterproofs, *(e)* drug behaviour in clinics.

The methods used are adequate to the purposes aimed at. Thus, each enterprise is endowed with analytical laboratories ensuring the control of the raw materials, intermediates and finished products by the physical and chemical methods mentioned in pharmacopoeia standards. According to their specific character, many enterprises are equipped with biological control laboratories.

In addition to this control of the products put into circulation by different factories there is also a supercontrol carried out by the State Institute for Drug Control of the Health Ministry. The quality control activities developed as described above ensure the delivery of products of the highest quality since the raw materials as well as the production, storage and behaviour of drugs are under the watchful supervision of the control system of producing factories.

The Rumanian pharmaceutical industry has thus succeeded in introducing and maintaining a great number (more than 1,000) of products in the industrial production.

A series of products commonly used in the modern therapeutics such as antibiotics, vitamins, hormones, contrast substances are put at the disposal of sanitary units and population.

Important successes have been obtained by the Rumanian pharmaceutical industry in producing new drugs meeting the requirements of up-to-date therapeutics. The quality and presentation of the products have also been improved.

In recent years, the Rumanian pharmaceutical industry has produced a wide range of drugs from the tuberculostatic and antibiotic groups as well as from the symptomatic medication concerning the central nervous system, the cardiovascular and digestive systems.

To give a more comprehensive picture of the quantitative level reached by the Rumanian pharmaceutical industry here are some figures for 1963 and the following years:

In 1963, about 1,000 products were supplied involving the production of nearly 2,400 million tablets and pills, 150 million vials and 45—50 million phials of injectable antibiotic powders.

The long-term plan provides for a production capacity of 4,500 million tablets and pills, and 250 million vials per year. Efforts will also be made towards the development of other products such as suppositories, capsules, operculated goods, etc. which are less represented for the time being.

The active-substance producing industry developed simultaneously with the pharmaceutical industry.

Thus, large quantities of antibiotics are produced by the biosynthetic methods in Iaşi. G- and V-penicillins are produced in large quantity as well as streptomycine, chlorotetracycline and tetracycline. Erythromycine is also produced by biosynthesis in Iaşi.

In Cluj, the "Terapia" factory produces chloramphenicol and nitrofurane as well as other well-known synthetic medicinal substances including the pentatetrazol, phenothiazine derivatives, paraaminobenzoic acid derivatives, opiates (codeine, dionine, morphine).

Another centre where the synthetic pharmaceutical substances are increasingly produced is Bucharest. The industrial units of Bucharest are producing paraamino-salicylates, derivatives of the salicylic acid, phenacetine, sulphamides, vitamine C, phenilbutazone, aminophenazine, natrium novaminosulfonicum as well as a series of small-tonnage substances such as the mesoinositol, ortooxiquinoline, piperazine, thiazolderivatives as well as some anaesthetics such as lidocain.

In Bucharest, there is also an enterprise specialised in the manufacture of opotherapic products. Outstanding successes have been obtained in producing adenosine-triphosphoric acid, heparine, insuline and ACTH.

The following data are given for illustrating the quantitative level of active-substance production:

In 1964, the Rumanian factories have produced about 30 tons of streptomycine, 15 tons of penicilline, 60 tons of paraaminosallicylic acid, 15 tons of isonicotinic acid hydrazide, 2,000 kg of morphine derivatives.

As a result of these technical and organizational activities, our pharmaceutical industry has successfully fulfilled its economic tasks. The fact that the overall output is 5 times higher in 1964 than in 1955 strikingly emphasizes the successes obtained in this field of activity.

The existence of a rich raw material basis as well as the impetuous development of the other branches of our national economy are as many good premises for the further successful growth of the Rumanian pharmaceutical industry.

Collective I. Moldovan: **A method of obtaining potassium salts from polymineral complex ores. Invention Nr. 47729.**

The purpose of the method worked out, which makes the object of an invention, is to obtain potassium salts from complex ores containing potassium in polymineral form associated with magnesium salts.

These ores of the polyhalitic, kainitic, langbeinitic, schoenitic, kieseritic and hartsalz types have a rich content of sodium chloride and insoluble clay materials.

Owing to the low solubility of some of the complex potassic components, it is not possible to turn to account integrally the potassium salts by the usual processing methods.

The simultaneous presence of a large quantity of clay material furthermore complicates the separation methods by determining low yields of potassium recovery by dissolution. Furthermore, the separation by flotation required special dressing of ores by depressing and scouring.

The presently used methods are based either on the separation of the clay materials by physical methods such as decantation, hydrocyclonation, separation in dense media, flotation with depressing in soluble-component saturated solutions or on the dissolution of soluble components in the presence of little amounts of clay material.

The solubilised magnesium salts generally remain from the separation process as a $MgCl_2$ solution representing a residual solution which is used in some cases to manufacture magnesium products. Magnesium sulphate in kieserite form being partially insoluble is more difficult to separate by dissolution and in some cases flotation is used to separate it from sodium chloride. However, the presence of magnesium salts in the solutions has the disadvantage of creating certain polycomponent systems which present some difficulties during the crystallisation step.

The possibility exists of decomposing $MgSO_4$ by calcination with coal and reducing gases to obtain MgO and SO_2 gases. There are also methods of treating the langbeinite with coal and methane for decomposing $MgSO_4$ into MgO and SO_2, whereas K_2SO_4 is recovered by dissolution.

To overcome the above-mentioned drawbacks, a collective of research workers from the Chemical Research Institute (ICECHIM) has worked out an original method protected by a Rumanian invention patent also registered abroad.

According to this invention, the potassic ores containing magnesium with several mineralogical components including clay materials are calcined with calcium oxide added in the quantity required by the conversion of magnesium sulphate into calcium sulphate at a temperature of at least 400°C.

The polymineral components are thus separated into unitary components with modification of the structure of the clay materials which are easily filtrable. The soluble $MgSO_4$ passes into insoluble MgO which remains in the residue from the solubilization of potassium and sodium salts, the resulting solutions being processed by usual methods.

The advantages of the method described are:

a) It allows to process the polymineral potassium ores of different compositions and variable potassium salt contents and insoluble, the method being practically applicable to all the ores including those considered hardly processible.

b) By the calcination process, the clay sterile is convertible into easily filtrable forms, thus being possible to give up the difficult sterile separation operations based on poorly efficient scouring and depressing methods which are also a source of inherent potassium losses.

c) It ensures the complete separation of magnesium compounds and the obtention of a solution with a smaller number of components (without calcium and magnesium) whose subsequent processing is much easier.

d) It allows a recovery yield of potassium of at least 90%.

Collective N. Petrescu and L. Knall: **A reactor for manufacturing acetylene from gaseous hydrocarbons by continuous current electrocracking. Invention Nr. 47414.**

In order to improve the working conditions with different gaseous hydrocarbons and hydrocarbon mixtures for acetylene obtention some modifications were made by a workteam of specialists from the Chemical Designing Institute in a continuous-current reactor.

The acetylene manufacture by electrocracking is now achieved by means of a reactor through which the gaseous hydrocarbons used as a raw material are passing at high speed.

It consists of a central body and two vertically placed electrodes between which the electric arc is formed. The arc is directly discharged into the gases subjected to the reaction on a length of about 1 m and supplies the thermal energy required by acetylene formation.

To provide optimum conditions for acetylene production and reactor operation it is necessary that the working parameters (the gas energy lines inside the reactor, the tangential and rotation gas speeds, the electric arc length, etc.) could be modified so that adequate conditions be provided for each particular case especially where the composition and quantity of available raw material are changed.

The usual reactor has the disadvantage of not providing optimum working conditions with different gaseous hydrocarbons or hydrocarbon mixtures, at different gas flows and various voltages and powers of the electric current.

Another drawback of the common reactor consists in the utilization of electric insulators made of special porcelain which are difficult to manufacture and brittle.

The invention which is protected by a Rumanian patent also registered abroad eliminates these drawbacks by the fact that the access to the central room of gases subjected to cracking occurs through a circular slit between the higher cover of the reactor and a sharp-edged cylindrical jacket vertically displaceable in a guiding located in the lower cover of the reactor. The energy lines of the gas subjected to cracking are accordingly modified. The tangential and rotation gas speeds are adjusted by means of a slide valve set in the gas admission nozzle. The insulation between the higher electrode and the higher cover of the reactor is ensured by means of a usual insulating material without refractory properties .

This new type of reactor presents the following advantages:

– it allows to work under optimum conditions at different flows and compositions of the raw materials and an easy adaptation to the optimum performances of the rectifying equipment;

– it uses unbreakable insulating plates from ordinary nonrefractory insulating material.

The reactor has been realized and is successfully working within the Borzești Chemical Works.

Румынская фармацевтическая промышленность

Производство медикаментов в промышленном масштабе является в настоящее время наиболее молодой отраслью промышленности Румынии. В нашей стране была создана и бурно развилась отечественная фармацевтическая промышленность, достигшая особенно в последние годы высокого технического уровня и значительного объема производства.

Наличие богатой и разнообразной сырьевой базы обеспечило в значительной мере развитие различных отраслей этой промышленности и вместе с тем подготовку достаточного числа специалистов в вузах и исследовательских институтах, а также на производственной практике.

Специализация фабрик в значительной мере содействовала внедрению новой организационной системы, обеспечивающей румынской фармацевтической промышленности возможность освоения, с одной стороны целого ряда новых продуктов, а с другой — не только качественные условия, предусмотренные в VIII-ом издании Румынской фармакопеи, но и условия, выдвигаемые международной фармакопеей.

Высокое качество выпускаемых румынской фармацевтической промышленностью препаратов гарантируется систематическим и экстензивным контролем.

На каждом предприятии существует организованная система контроля, включающая следующие основные операции: *а)* контроль сырья; *б)* контроль промежуточных продуктов и технологических фаз производства; *в)* контроль готовой продукции; *г)* проверка контрольных образцов; *д)* контроль применения препаратов в клиниках.

Методы применяемые при этой работе соответствуют преследуемой цели. При этом, каждое предприятие оснащено аналитическими лабораториями, обеспечивающими контроль сырья, промежуточной и готовой продукции с помощью физических и химических методов, соответствующих фармакопейным нормам. Многие предприятия, в зависимости от специфики их деятельности, располагают также лабораториями для биологического контроля.

Помимо этого контроля, проводимого на предприятиях в отношении поступающих в продажу препаратов, проводится также и дополнительный контроль, осуществляемый Государственным институтом для контроля медикаментов, находящимся под ведомством Министерства здравоохранения.

Работа по качественному контролю, развертываемая согласно вышеприведенным пунктам, обеспечивает выпуск высококачественной продукции, так как, начиная от сырья, во время производственного процесса, а также в период хранения и использования, продукция находится под тщательным наблюдением контрольной системы соответствующей фабрики.

Таким образом, румынской фармацевтической промышленности удалось освоить и наладить выпуск в промышленном масштабе значительного числа продуктов. Номенклатура продукции румынской фармацевтической промышленности включает более 1000 названий.

В распоряжении санитарных учреждений и населения находится ряд препаратов, используемых в современной терапевтике, как например, антибиотики, витамины, гормоны, контрастные вещества.

Среди важнейших достижений румынской фармацевтической промышленности следует отметить выпуск ряда новых препаратов на уровне требований выдвигаемых новейшей терапевтикой, а также успехи достигнутые в области качественного улучшения и оформления продукции.

В течение последних лет, румынская фармацевтическая промышленность выпустила целый ряд новых медикаментов, в том числе: противотуберкулезные препараты, антибиотики, симптоматические средства для центральной нервной системы, сердечно-сосудистого аппарата и пищеварительного тракта.

Для того чтобы дать представление о количественном уровне, которого достигла румынская фармацевтическая промышленность, необходимо привести ряд цифр за 1963 г, а также на последующий период.

Так, например, в 1963 г., в рамках вышеупомянутого числа в 1000 названий, было выпущено 2 миллиарда 400 миллионов таблеток и драже и около 150 миллионов ампул, а также около 45—50 миллионов флаконов антибиотиков в порошке для инъекций.

В перспективном плане намечается выпуск 4,5 миллиардов таблеток и драже, 250 миллионов ампул в год. Разумеется, наряду с этими фармацевтическими формами будут развиваться также и другие, выпускаемые в настоящее время в меньших количествах, как например, суппозитории, капсулы, желатиновые облатки и др.

Наряду с выпуском фармацевтических препаратов, развилась также и промышленность, производящая активные вещества.

Так, например, в нашей стране, в Яссах, производятся крупные количества антибиотиков с применением способа биосинтеза. Пенициллин С и пенициллин V выпускаются в значительных количествах наряду с стрептомицином, хлортетрациклином и тетрациклином. Ясская фабрика антибиотиков выпускает также эритромицин, для приготовления которого используется метод биосинтеза.

На Клужской фабрике «Терапия» работает установка для выпуска хлорамфеникола и нитрофурана. Кроме того, на этой фабрике изготовляется целый ряд синтетических общеизвестных медикаментов, как например: пентатетразол, производные фенотиазина, производные парааминобензойной кислоты, а также препараты опиума: кодеин, дионин и морфий.

Другим центром, в котором бурно развивается производство синтетических лекарственных препаратов, является г. Бухарест. Бухарестские промышленные предприятия выпускают парааминосалицилаты, производные салициловой кислоты, фенацетин, сульфамиды, витамин С, фенилбутазон, аминофеназин, новаминосульфоновый натрий, ряд веществ в меньших количествах, как например, мезоинозитол, производные ортооксихинолина, пиперазина, тиазола, а также ряд анестезических средств, в том числе лидокаин.

В Бухаресте существует также предприятие, специализованное в производстве опотерапевтических препаратов. Весьма существенные успехи были достигнуты в связи с производством аденозинтрифосфорной кислоты, гепарина, инсулина и АКТГ.

Для того чтобы составить себе представление о количественном уровне выпуска активных веществ, необходимо привести несколько цифр:

Так, в течение 1964 г. румынские фабрики произвели около 30 тонн стрептомицина, около 15 тонн пенициллина, 60 тонн парааминосалициловой кислоты, 15 тонн гидразида изоникотиновой кислоты, около 2000 кг производных морфия.

В результате этой технической и организационной деятельности, развертываемой в течение ряда лет, фармацевтической промышленности удалось успешно выполнить стоящие перед ней экономические задачи. Для того чтобы дополнить картину, отражающую успехи достигнутые в этом секторе деятельности достаточно упомянуть о росте валовой продукции за последние годы.

Валовая продукция за 1964 г. превышает в 5 раз продукцию, выработанную в 1955 г.

Наличие обширной сырьевой базы а также успешное развитие остальных отраслей народного хозяйства, создает предпосылки дальнейшего успешного развития этой промышленной отрасли в Румынской Народной Республике.

Коллектив Ю. Молдован: **Метод получения калиевых солей из полиминеральных комплексных руд, Изобретение № 47 729.**

Целью предлагаемого способа, являющегося предметом запатентованного изобретения, является получение калиевых солей из комплексных руд, содержащих калий в форме полиминералов, в сочетании с магниевыми солями. Эти минералы полигаллитового, каинитового, лангбейнитового, шенитового, кизеритового типов или типа хартзалц имеют значительное содержание хлористого натрия, а также нерастворимых глинистых веществ.

Вследствие незначительной растворимости некоторых комплексных калиевых компонентов, не позволяют полностью извлечь из вышеупомянутых руд калиевые соли при помощи обычных методов обработки.

Одновременное присутствие значительных количеств глинистого материала еще больше усложняет методы разделения, вследствие чего выходы калия при его растворении оказываются незначительными, а для флотационного разделения необходима специальная предварительная подготовка руды с применением подавления-обесшламливания.

Современные методы основаны либо на отделении глинистого материала посредством физических методов удаления, как например, осаждение, разделение в гидроциклонах, разделение в тяжелых средах или флотация с подавлением в растворах насыщенных растворимыми компонентами, либо растворение растворимых компонентов проводится в присутствии небольших количеств глинистого материала.

Обычно растворенные соли магния после процесса разделения остаются в виде раствора $MgCl_2$, представляющего собой остаточный раствор, применяемый в ряде случаев для производства магниевых продуктов. Следует отметить, что сульфат магния в виде кизерита, являясь частично нерастворимым, разделяется труднее растворением, причем в некоторых случаях он отделяется от хлористого натрия с помощью флотации. Присутствие солей магния в использованных для растворения растворах характеризуется тем недостатком, что при этом образуются поликомпонентные системы, создающие трудности в фазе кристаллизации.

Вместе с тем известна также возможность разложения $MgSO_4$ прокаливанием с углем или с помощью восстановительного газа, причем получаются MgO и сернистый газ, а также способы обработки лангбейнита углем или метаном для разложения $MgSO_4$ в SO_2 и MgO, причем в результате растворения получается K_2SO_4.

В целях устранения вышеприведенных недостатков, исследовательский коллектив Института ИЧЕХИМ разработал оригинальный метод, являющийся предметом румынского авторского свидетельства, зарегистрированного также и за рубежом.

Согласно этому изобретению, калиевые руды, содержащие магний с целым рядом минералогических компонентов, включающих также и некоторое количество глинистого материала, подвергаются прокаливанию с добавлением окиси кальция в количестве, соответствующем превращению сульфата магния в сульфат кальция при минимальной температуре 400°C.

Таким образом можно разделить полиминеральные компоненты в отдельные компоненты, с изменением структуры легко фильтрующегося, глинистого материала причем растворимый $MgSO_4$ переходит в нерастворимую MgO, остающуюся в осадке при растворении калиевых и натриевых солей, после чего получаемые растворы обрабатываются известными методами.

Описанный метод имеет ряд преимуществ, а именно:

— возможность переработки полиминеральной калиевой руды различного состава и с различным содержанием калиевых солей, причем практически метод может быть применен для любой руды, включительно для тех ее видов, которые считаются труднообрабатываемыми;

— благодаря процессу прокаливания можно перевести глинистую пустую породу в легко фильтруемые формы, заменяя таким образом трудоемкие операции по отделению пустой породы методами удаления шлама или подавления — операции, характеризующиеся незначительной эффективностью и в то же время являясь неизбежными источниками потери калия;

— допускает полное разделение магниевых соединений, причем получается раствор с меньшим числом компонентов (без кальция и магния), последующая переработка которого значительно облегчается;

— степень извлечения калия составляет не менее 90%.

Коллектив Н. Петреску и Л. Кналл: **Реактор для производства ацетилена из углеводородных газов электрокрекингом в постоянном токе. Изобретение № 47 414.**

Для улучшения условий работы с различными углеводородами или смесями углеводородных газов, в целях получения ацетилена коллектив специалистов Института ИПРОХИМ произвел ряд изменений в конструкции реактора, работающего на постоянном токе.

В настоящее время производство ацетилена способом электрокрекинга осуществляется с помощью реактора, через который используемые в качестве сырья углеводородные газы проходят с весьма большой скоростью.

Реактор состоит из центрального корпуса и двух вертикально-расположенных электродов, между которыми образуется электрическая дуга длиной около 1 м., непосредственно разряжающаяся в вступающие в реакцию газы. Дуга является источником тепловой энергии, необходимой для образования ацетилена.

Процесс производства ацетилена и работа реактора в оптимальных условиях связаны с наличием возможности изменения рабочих параметров (энергетические потоки газа внутри реактора, тангенциальная скорость и скорость вращения газа, длина электрической дуги и др.) в целях обеспечения необходимых условий для каждого отдельного случая, особенно в обстановке, в которой изменяется состав или количество имеющегося сырья.

Недостаток данного реактора состоит в том, что он не может работать в оптимальных условиях с различными углеводородами или смесями углеводородных газов при разных скоростях газа, напряжениях и силах электрического тока.

Другим недостатком данного реактора является необходимость применения электрических изоляторов, изготовленных из специального фарфора. Изготовление этих изоляторов связано с известными трудностями и, кроме того, изоляторы являются весьма хрупкими.

Описываемое изобретение, являющееся предметом румынского патента, зарегистрированного также и заграницей, устраняет эти недостатки, благодаря тому, что поступление подвергаемого крекингу газа в центральную камеру реактора происходит через кругообразную щель, находящуюся между верхней крышкой реактора и цилиндрической рубашкой с перемещающейся по вертикали острой кромкой, в направляющей, находящейся в нижней крышке реактора, результатом чего является изменение энергетических потоков подвергаемого крекингу газа.

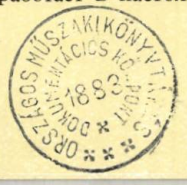
Для регулировки тангенциальной и вращательной скорости газа используется задвижка, установленная в входном сопле для газа. Для изоляции между верхним электродом и верхней крышкой реактора используется обычный изоляционный материал, не обладающий огнеупорными свойствами.

Новая конструкция реактора отличается следующими преимуществами:

— реактор может работать в оптимальных условиях при изменении состава и дебита сырья, а также его можно легко приспособить к оптимальным условиям работы преобразовательной установки;

— использование нехрупких изоляционных пластин из обычного изоляционного материала, не обладающего огнеупорными свойствами.

Новая конструкция реактора удовлетворительно работает в настоящее время на химическом комбинате Борзешть.



Fl. Daneş şi Felicia Stoica

MAGYAR MŰSZAKI KÖNYVTÁRÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONTJA 1883

EXTRAGEREA ŞI PURIFICAREA IODULUI CU SCHIMBĂTORI DE IONI

Surse pentru obţinerea iodului

Iodul este unul dintre elementele aflate în natură în stare foarte dispersă. Zăcăminte cu conţinut de iod de 0,1—0,5% se întîlnesc în mod excepţional (salpetrul de Chile), iar mineralele cu iod sînt o raritate mineralogică.

Materiile prime cu iod întîlnite mai frecvent sau în cantităţi mari sînt algele marine, apele subterane de adîncime, în special în apele care însoţesc straturile petroliere care conţin 5—160 mg/l (în mod curent 15—35 mg iod/l) şi reziduuri de la iodurări în industria chimică organică [1].

Deşi în prezent peste jumătate din producţia mondială de iod se obţine din salpetru de Chile, obţinerea iodului din ape de sondă prezintă un interes din ce în ce mai mare, numeroase ţări dezvoltînd o industrie a iodului bazată tocmai pe apele subterane [2]. Pentru ţara noastră, care nu dispune de zăcăminte de săruri de iod şi nici de alge bogate în iod, aceasta reprezintă singura posibilitate.

Apele din care se obţine iodul sînt aduse la suprafaţă prin sonde sau eventual se extrag o dată cu ţiţeiul de care se separă la staţia de dezemulsionare.

Compoziţia apelor de sondă este variabilă: alături de iod, există întotdeauna mult clor (raportul molar Cl: J este de 300—3 000: 1), uneori cantităţi moderate de brom, de acid carbonic, hidrogen sulfurat, bicarbonat etc. [2]. Ionii sulfat se găsesc în cantităţi foarte mici. Masa cationică constă mai ales în ioni de sodiu şi potasiu, iar Ca şi Mg constituie 0,1—20% din această masă (apele de sondă din România conţin foarte puţin ioni ai metalelor alcalino-pămîntoase); în cantităţi mici, dar creînd uneori greutăţi tehnologice, se găseşte fierul, care poate proveni nu numai din zăcămînt, ci şi din aparatura de extragere a apei din orizontul subteran.

Metode clasice de extragere a iodului

Metodele mai vechi de extragere a iodului din apele de sondă sînt: metoda cu cărbune, cu aer, cu amidon, cu iodură de Cu sau Ag, electrochimică şi de extracţie cu dizolvanţi [1, 2, 3, 4].

Fiecare dintre aceste metode are anumite lipsuri. La metodele cu dizolvanţi cu CuJ, AgJ şi cu amidon există pierderi de dizolvant sau sorbant; metoda cu cărbune duce la un consum mare de cărbune; metoda cu aer necesită multă energie de pompare şi un consum ridicat de abur.

Extragerea iodului prin schimb ionic

Cu schimbători de ioni se obţine de obicei din apa de sondă iniţială o saramură mult mai bogată în iod şi cu un conţinut relativ mai mic de clor, saramură din care produsul finit (iod cristalin, mai rar KJ sau NaJ solide) se obţine tot prin metodele clasice.

Cele mai importante căi de îmbogăţire în iod a apelor prin schimb ionic sînt următoarele:

— Fixarea selectivă a iodurii pe anioniţi obişnuiţi. Pentru mărirea selectivităţii schimbului se variază concentraţia soluţiei (acolo unde este posibil), natura ionitului, forma ionică a acestuia, gradul de reticulare, temperatura de lucru etc. La eluarea iodului din ionit, problema selectivităţii este inversată — trebuie găsite condiţii în care desorbţia iodului să fie cît mai completă.

— Separarea J^- de Cl^- poate fi realizată cu o selectivitate îmbunătăţită cu ajutorul unor schimbători de ioni speciali pentru care coeficientul de repartiţie J—Cl este de zeci de ori mai mare decît pe anioniţii obişnuiţi [5, 6].

— Transformarea iodurii în iodat şi separarea ionului clor (sau clorat) de iodat prin fixare selectivă pe anionit [7]. Acesta este un procedeu mai puţin utilizat, deoarece afinitatea iodatului pentru anionit este de obicei mai mică decît a cloratului şi iodurii şi mai mare decît a clorului [9]:

$$J^- > ClO_3^- > JO_3^- > Cl^-$$

de unde se vede că separarea decurge cel mai favorabil în cazul speciilor ionice cele mai depărtate pe scara selectivităţii, adică J^- şi Cl^-.

— Procedeele de oxidare a iodului la hipoiodit sau periodat nu sînt folosite atît din motive de selectivitate cît şi din cauza dificultăţilor la realizarea oxidării sau la oprirea ei în faza dorită.

— În principiu, separarea iodului de clor mai este posibilă prin oxidarea iodurii la iod electropozitiv (J^+ sau J^{3+}) şi fixarea acestuia pe cationit [11]. Existînd, însă, în apă un mare exces de cationi străini (Na,

K, Ca, Mg) este nevoie de separarea lor prealabilă sau de o fixare selectivă a iodului electropozitiv pe cationit; aceste dificultăți fac ca procedeul să nu fie încă aplicat, deși el permite o separare totală a iodului de clor.

— Una dintre metodele cele mai utilizate este oxidarea ionilor de iodură din apa de sondă la iod elementar și apoi adsorbția J_2 pe anionit. Prin acest procedeu se pot reține cantități mari de iod într-un volum redus de anionit. O variantă a metodei constă în reținerea iodurii pe anionit și oxidarea ei chiar în faza rășină la iod elementar care se adsoarbe.

— Oxidarea iodurii la iod poate fi folosită în principiu și ca un procedeu de separare iod-clor (clorul se fixează pe anionit ca ion Cl^-, iar iodul nemaifiind ionizat nu este reținut de coloană) în condiții în care anionitul nu adsoarbe J_2. În aceleași condiții se poate face scoaterea iodului ca J_2 dintr-o coloană de anionit în forma J^-, utilizînd un eluant oxidant.

— Iodul poate fi reținut și cu ajutorul unor rășini redox, care oxidează J^- la J_2 ce se reține pe coloană, ionii clor trecînd nestingheriți prin ea. Urmează scoaterea iodului reținut pe coloană prin întrebuințarea unei soluții eluante conținînd un reductor adecvat [12].

— Iodul din ape de sondă poate fi reținut pe cationiți în forma Ag, formîndu-se AgJ care rămîne fixată pe coloană [13].

Scala de selectivitate a anionilor și concluzii care rezultă pentru separarea iodului din ape de sondă

Selectivitatea este exprimată fie calitativ (scala de selectivitate), fie cantitativ sub forma coeficientului de distribuție K_A^B definit pe baza legii acțiunii maselor prin relația:

$$K_A^B = \frac{Y_B^{Z_A} \cdot x_A^{Z_B}}{Y_A^{Z_B} \cdot x_B^{Z_A}} \left(\frac{c}{q}\right)^{Z_B - Z_A} \qquad (1)$$

în care:

c și q reprezintă concentrația globală în soluția exterioară, respectiv ionit, mval/ml;

Y_i și x_i — fracția echivalentă a anionului notat prin i și de valență Z_i în faza rășină, respectiv în soluția exterioară.

Scala de selectivitate este aproximativ aceeași pentru toți anioniții, cu diferența că la anioniții slabi ionul hidroxil se află la începutul scalei, pe cînd la anioniții tari poziția OH^- este apropiată de sfîrșitul scalei. Astfel, pentru anioniții tari se dă următoarea scală de selectivitate [14, 15]:

$$\begin{aligned} &\text{Citrat}^{2-} > SO_4^{2-} > \text{oxalat}^{2-}\ J^- > CrO_4^{2-} > \\ &\text{naftalen sulfonat}^- > ClO_4^- \nearrow \\ &Br^- > SCN^- > Cl^- > HCOO^- > OH^- > F^- > CH_3{-}COO^- \\ &\searrow HSO_3^- \nearrow \quad \searrow HCO_3^- \longrightarrow \nearrow \end{aligned}$$

Pentru anioniții slabi se indică [16, 17]:

$$\begin{aligned} &OH^- > SO_4^{2-} > CrO_4^{2-} > \text{citrat}^{2-} > \text{tartrat}^{2-} > NO_3^- > \\ &AsO_4^{3-} > PO_4^{3-} > MoO_4^{3-} > J^- \geqslant Br^- > HCOO^- > \\ &CH_3COO^- > Cl^- > F^- \end{aligned}$$

Afinitatea pentru ionit a ionului J^- fiind mai mare decît a ionului Cl^- se conchide că este posibil procedeul de lucru constînd în fixarea preferențială a iodului din apa de sondă pe ionit (dacă afinitatea clorului ar fi fost mai mare decît a iodului, pe ioniți s-ar fi fixat preferențial clor, iar soluția s-ar fi îmbogățit în iod).

Forma ionică a anionitului utilizat la fixarea iodului trebuie să aibă o afinitate pentru anionit mai mică decît ionul J^- (numai în acest caz frontul de schimb se deplasează paralel la fixarea iodului, asigurînd o fixare bună pe coloană). Fixarea convenabilă a iodului poate avea loc atît pentru o formă ionică cu afinitate situată între a iodului și a clorului, cît și pentru o formă ionică cu afinitate mai mică și decît a clorului.

În prima variantă, utilizarea coloanei este ceva mai puțin bună decît în a doua, dar raportul J : Cl crește încă de la fixarea pe coloană (căci clorul se fixează pe coloană într-un front proporțional). Din considerente economice, dintre anioni singurii care pot intra în discuție sînt: NO_3^- și OH^-, pentru anioniți tari, și Cl^-, pentru orice anionit.

a) **Ciclul Cl^-** are avantajele unui preț de cost redus, însă operația de coloană necesită nu două, ci trei cicluri. Într-adevăr, clorul fixîndu-se mai puțin decît iodul pe coloană, eluarea iodului din coloană și regenerarea ionitului vor constitui etape distincte: dacă eluarea iodului s-ar face cu o soluție de Cl^-, pentru scoaterea totală a iodului din coloană ar fi nevoie de atît de mult clor încît raportul J : Cl în eluat ar fi egal sau chiar mai mic decît acest raport în apa de sondă brută, și astfel operația de schimb ionic ar echivala cu o simplă concentrare a apei de sondă, neînsoțită și de o creștere a raportului J : Cl. În consecință, eluarea iodului din coloană trebuie făcută cu un anion care se fixează mai bine decît acesta (pe anioniți slabi OH^-, NO_3^-, PO_4^{3-} și SO_4^{2-}, iar pe anioniți tari SO_4^{2-}), iar într-o etapă separată se va face regenerarea (aducerea coloanei în forma RCl) cu o soluție de NaCl.

Aceasta implică deci o complicare a procesului tehnologic și vor rezulta ca avantajoase pentru instalații mici ciclurile NO_3^- și OH^-, ambele realizabile numai pe anioniți tari.

b) **Ciclul NO_3^-** asigură un raport J : Cl în ionit mai bun (deoarece NO_3^- se află în scala selectivității anioniților tari între J^- și Cl^-) și, de asemenea, o aparatură mai ieftină, deoarece ionul NO_3^- se poate introduce în sistem ca soluție a unui sări neutre.

În schimb, consumul de NO_3^- la eluare va fi destul de mare, NO_3^- avînd pentru anionit o afinitate ceva mai mică decît iodul, iar eluatul, convenabil din punctul de vedere al raportului J : Cl, este în schimb impurificat cu cantități însemnate de NO_3^-.

c) **Procedeul în ciclul OH^-.** Pe anioniți tari în forma ROH atît clorul cît și mai ales iodul se fixează bine, așa încît utilizarea volumului coloanei este satisfăcătoare, raportul J : Cl în ionit fiind însă ceva mai puțin bun decît în cazul precedent. Regenerarea coloanei necesită, însă, mari cantități de hidroxid, astfel încît pentru a nu obține în eluat o concentrație prea mică a iodului, va trebui lucrat cu soluții de

regenerare alcaline foarte concentrate, ceea ce ridică probleme dificile de coroziune. În schimb, eluatul nu mai conține altă impuritate decît clor, iar raportul J : Cl în eluat este aproape același ca în cazul precedent.

Avantajele și dezavantajele fiecăruia dintre cele două procedee se echilibrează reciproc, totuși procedeul în ciclul OH^- comportă o variantă îmbunătățită, în care soluția este trecută într-un strat mixt de anionit tare Amberlite IRA-400 în forma *R*OH și cationit Amberlite IR-120 în forma H*R* [18].

Forma Na*R* a cationitului este defavorabilă fixării iodului, pe cînd în forma H*R* separarea este foarte bună. Cauza este faptul că în stratul mixt ambele echilibre:

$$R_1{-}OH + J^- \rightleftharpoons R_1{-}J + OH^-;$$
$$R_2{-}H + Na^+ \rightleftharpoons R_2{-}Na + H^+$$

sînt deplasate considerabil spre dreapta din cauza asocierii ionilor H^+ și OH^- cu formare de apă.

Dintre cele două procedee cu OH^- și cu NO_3^- rezultă că primul este mai convenabil pentru industrie, iar al doilea pentru separări de laborator.

Se pot concepe și operații în sisteme mixte $RNO_3 + ROH$, eluarea făcîndu-se cu un amestec de $NaNO_3$ și NaOH sau NH_4OH [19].

d) **Ciclul Br^-.** Un ciclu în care se lucrează mai rar este ciclul Br^- [21]. Acesta este rentabil numai atunci cînd se dispune de anionul Br^- la un preț de cost foarte scăzut.

e) **Separări prin electroselectivitate.** Separări ale iodului din apa de sondă mai sînt posibile pe baza electroselectivității (efectul de variație a coeficientului de distribuție cu concentrația, bazat nu pe afinitatea anion-anionit, ci pe valența diferită a celor doi anioni).

Anionii polivalenți B^{Z-} ($Z > 1$) suficient de ieftini pentru a putea fi luați în considerație sînt PO_4^{3-} și mai ales SO_4^{2-}.

Conform celor arătate se poate concepe o separare a iodului din apa de sondă prin două procese de schimb ionic: primul în ciclul clor (și anume ciclul în două etape menționat anterior) care concentrează soluția fără a o îmbogăți și al doilea în ciclul SO_4^{2-}.

Ciclul SO_4^{2-} ca atare poate fi de asemenea utilizat pentru materii prime cu o concentrație mai mare de J^-, cum ar fi apele de la iodurarea compușilor organici.

Coeficienți de selectivitate și constante de echilibru

Dacă cu ajutorul scalei de selectivitate se poate stabili schematic procesul de schimb ionic indicat, condițiile optime de lucru se pot stabili numai prin determinarea unui parametru cantitativ — coeficientul de repartiție a doi ioni, L_A^B:

$$L_A^B = \frac{x_A\, y_B}{x_B\, y_A} \qquad (2)$$

Din compararea relației (2) cu (1) se vede că coeficientul de repartiție L_A^B, care dă o măsură practică a performanțelor unui proces ionic, este egal pentru schimbul a doi anioni monovalenți cu coeficientul de distribuție K_A^B. În primă aproximație se poate considera că K_A^B este o constantă pentru schimbul ionic dat. Pentru separarea care interesează aici (între iod și clor) este de dorit un coeficient de distribuție $K_{Cl^-}^{J^-}$ cît mai mare. Interesează, de asemenea, și valorile altor coefiienți de distribuție pentru echilibrul diferiților anioni A^- cu iodul și cu clorul, pentru a putea stabili etapele necesare ale ciclului de lucru, condițiile optime pentru un consum de regenerant și eluat cît mai mic, o impurificare cît mai redusă cu anionul respectiv etc. Coeficienții de distribuție se pot calcula unii din alții [20] conform relației:

$$K_A^B \cdot K_B^C = K_A^C \qquad (3)$$

Au fost studiați în special anioniții tari (polistirenici, cu amoniu cuaternar), care, după cum s-a văzut, sînt cei mai indicați pentru separarea iodului. Astfel, pe Amberlite IRA-400 (de reticulare obișnuită, la o concentrație a soluției exterioare $c = 0{,}1n$ și temperatura camerei) se găsesc pentru anionii respectivi următoarele valori $K_A^{J^-}$ [9]:

A^- :	Cl^-	Br^-	MnO_4^-	JO_3^-	BrO_3^-	ClO_3^-
$K_A^{J^-}$:	15,1	4,79	0,0145	6,92	5,38	1,38

K depinde de gradul de reticulare R al ionitului (notînd prin aceasta procentul de divinilbenzen), de temperatura de lucru (t°C), de concentrația soluției exterioare sau, mai bine zis, de tăria ionică a acestuia (μval/l) și de raportul concentrațiilor celor doi ioni în faza ionit $\frac{Y_B}{Y_A}$ [12].

Oscilațiile foarte mari ale lui K_A^B cu fracția molară (cauzate de coeficienții de activitate diferiți ai celor doi ioni) fac necesară adoptarea pentru K a unei valori medii calculată astfel [9]:

$$\log \overline{K}_A^B = \int_{y_A=0}^{y_A=1} \log K_A^B \cdot dy_A \qquad (4)$$

Din același motiv, relația (3), care ar trebui să se verifice exact dacă se lucrează cu constante termodinamice de echilibru, devine numai aproximativă atunci cînd se lucrează cu coeficienții de distribuție.

Valorile K se iau făcînd media a trei valori diferite obținute pentru y_A, apropiat de 0, de 0,5 și de 1. Rezultă pentru Dowex 2 ($R = 8$, $t = 25$°C) următoarele valori ale lui $K_A^{J^-}\left(\text{calculate din } \frac{K_{Cl^-}^{J^-}}{K_{Cl^-}^{A^-}}\right)$ [20]:

A^- :	Br^-	NO_3^-	JO_3^-	OH^-
$K_A^{J^-}$:	7,17	7,48	9,26	9,93

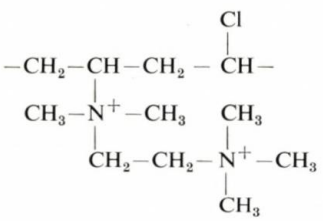
În aceeași lucrare se arată că tăria ionică a soluției influențează puțin coeficientul de repartiție: pentru variații $\mu = 0{,}1-0{,}001$ n, K variază cu maximum 5% (pentru schimburile $Cl-ClO_4^-$, $Cl^-{-}CH_3COO^-$ etc.).

Acest rezultat se poate extinde pentru toate schimburile între anioni de aceeași valență, întrucît modul de variație cu concentrația coeficienților de activitate ai acestora în soluția apoasă este identic. Există însă o lucrare [23] care pare să contrazică această concluzie, susținînd că, în domeniul diluțiilor foarte mari, K variază sensibil cu μ. Astfel $K_{Cl}^{J^-}$ pe anionit slab Nalcite SBR nr. 8 pare să scadă simțitor (ca și $K_{OH}^{J^-}$) cînd tăria ionică a soluției scade sub $10^{-3}\ n$; aceasta se poate, probabil, explica prin faptul că y_{J^-} nu a fost menținut constant, ci dimpotrivă a scăzut în condițiile experienței o dată cu μ, așa că datele experimentale obținute în general pentru $\mu = 0{,}01-0{,}1\ n$ se pot extinde și pentru tării ionice foarte mici. Dimpotrivă, coeficienții de activitate în soluție apoasă și gonflarea diferită a ionitului pot să aducă o dependență pronunțată a lui K de μ în domeniul concentrațiilor mari ($\mu \geqslant 1n$).

Coionii influențează mai puțin schimbul ionic. Se citează totuși scăderea lui $K_{Cl}^{J^-}$ cînd se trece de la cationi metalici la H^+ [24].

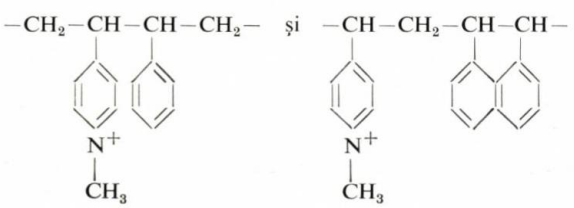
Ioniți selectivi și tipuri speciale de distribuție

Deși nu există încă posibilitatea de a prevedea afinitatea relativă a diferiților anioni pentru un anumit anionit se stabilesc totuși anumite reguli [9]. Astfel, coeficientul de distribuție pe anioniți poate varia în limite mult mai largi ($\log K = -10 \ldots +10$) decît pentru cationiți ($\log K = -1 \ldots +1$), din cauză că, pe lîngă forțele coulombiene, al căror efect este predominant în cationiți (forțe pentru care nu are mare importanță natura chimică a ionului), pentru anioniți devine preponderentă polarizarea; afinitatea unui anion pentru anionit crește o dată cu polarizabilitatea anionului respectiv și depinde de forma ionului. S-a studiat influența naturii anionitului asupra raportului de distribuție $K_{Cl}^{J^-}$ [25]. Autorul leagă selectivitatea de intensitatea interacțiunilor de transfer de sarcină (i.t.s.) existente în sistemul dat. Astfel, pe un anionit poliiminic alifatic lipsit total de i.t.s., cu structura:



s-a găsit $K_{Cl}^{J^-} = 0{,}95$, deci selectivitatea practic nulă.

Apariția și intensificarea i.t.s, realizate prin introducerea în structura polimeră a unor resturi aromatice, mai ales polinucleare, vor mări selectivitatea. Astfel, pentru anioniții:



$K_{Cl}^{J^-}$ ia valorile respectiv de 2,50 și 3,34. Aceasta indică o cale de urmat în sinteza anioniților selectivi pentru iod.

Selectivă pentru iod s-a dovedit și clasa anioniților conținîd grupe active de sulfoniu terțiar [5] și grupe puternic bazice de benzildimetilsulfoniu [6]. Au fost studiate schimburile cu OH^- ale anionilor ClO_3^-, BrO_3^- și JO_3^- și schimbul brom-iod pe diferite rășini [7, 9, 14 și 15].

Se constată că la rășinile puternic reticulate efectul lui y_{J^-} (fracția molară a iodului în rășină) asupra selectivității este mai mare.

Important pentru funcționarea coloanelor de schimb este și variația de volum a ionitului. Volumul ionitului gonflat scade în ordinea (pentru Dowex 1, în soluții $0{,}1n$) [22]:

$$F^- > CH_3COO^- > OH^- > PO_4^{3-} > SO_4^{2-} > NO_2^- = Cl^- > NO_3^- \cong Br^- > J^-$$

Practica separării iodului ca anion

Separări cromatografice. Separarea halogenilor (în special între J — Br și J — Cl) s-a realizat pe anioniți tari monofuncționali prin cromatografie de eluare [19, 20].

Iodul din deșeuri radioactive. În cazul îndepărtării iodului radioactiv din apele reziduale ale industriei atomice, se indică, pentru o separare optimă, utilizarea unui strat mixt de anionit Amberlite IRA-400 în forma ROH și cationit Amberlite IRC-120 în forma HR, în proporție de 2: 1, viteza volumetrică a apei fiind de 0,23 1/1/min. Dacă cationitul este în forma NaR reținerea iodului va fi mult mai slabă [18].

Iodul din ape de sonde. Trecînd 32 l apă asemănătoare ca compoziție cu apele de sondă (conc. $J^- = 6{,}9 \cdot 10^{-4}\ n$, conc. $Cl^- = 0{,}476\ n$) prin 250 ml Amberlite IRA-400 forma RCl (avînd capacitatea totală 280 mval) rășina va conține final 55,66 mval J și 265 mval Cl [28].

La o apă în care raportul Cl: J în echivalenți este 700:1 se ajunge la un raport Cl:J = 18:1 în Amberlite IRA-400 forma RCl [27].

Pentru echilibru s-a dat ecuația:

$$\frac{y_{J^-}}{y_{Cl^-}} = 15 \left(\frac{c_{J^-}}{c_{Cl^-}}\right)^{0{,}85}$$

Separarea iodului de telur. Astfel de separări survin în cazul lucrului cu izotopi de iod radioactivi. Ionul TeO_3^{2-} se poate separa de J_2 și JO_3^- prin trecere pe un cationit în forma SnR. Pe cînd compușii iodului trec prin coloană neschimbați, TeO_3^{2-} este redus la Te metalic care rămîne fixat pe cationit (9 mg Te^{4+} la 1 mg ionit uscat), de unde poate fi apoi eluat cu HCl. Eluarea nu se poate face decît la concentrații mai mari decît $1n$ [29].

Ionii Te^{4+}, J^- și JO_3^- pot fi separați și prin fixare pe o coloană de anionit Dowex 1×10 și eluare cu soluții de HCl și SO_2 de concentrație crescătoare [30].

Separări cu membrane schimbătoare de ioni. Separarea iod-clor poate fi realizată și cu ajutorul membranelor schimbătoare de anioni. O membrană

de policlorură de vinil reticulată cu hidrat de etilendiimină apoi tratată cu aminochinolină sau *m*-toluidină și cuaternizată cu sulfat de metil introdusă într-o celulă de electroliză transportă selectiv numai iodul din soluții care conțin clor și iod [31].

Selectivitatea membranelor anionice pentru iod în cazul separării sale de clor crește proporțional cu intensitatea i.t.s. [25].

Separări cu rășini redox. Iodul poate fi extras din ape și cu rășini redox [12], ca de exemplu: copolimer vinilhidrochinonă cu dimetilstiren pe suport inert avînd o capacitate totală redox de 0,17 mval sau rășina redox de politiolstiren rezultată prin diazotarea poliaminostirenului urmată de tratare cu etilxantat de K (rezultă polistirenxantat) și apoi hidroliza cu alcalii, care are capacitatea de 6,6 mval/g și este un reducător foarte puternic, dar un oxidant slab.

Alte procedee pentru separarea iodului:

— Adsorbția din soluții apoase a J^- pe zeoliți în forma AgZ [13].

— Adsorbția J^- din saramuri pe polivinil alcooli[2].

— Cu anioniți lichizi (clorură de trimetilmiricilamoniu fixată pe un suport poros, de exemplu: pe vată) se pot reține la o moleculă de anionit șase atomi de iod sub forma unei combinații greu solubile [2].

— Iodul din soluție benzenică sau în tetraclorură de carbon este bine reținut de sitele moleculare Linde 5 A (de altfel ca și Cl_2 și Br_2) .Cantitatea de iod absorbită este proporțională cu concentrația iodului în soluție și este puțin înrăutățită de adăugarea de apă [32].

Reținerea iodului elementar pe anioniți

Unul dintre procedeele cele mai utilizate este reținerea iodului elementar pe schimbători de anioni. Astfel, Amberlite IRA-400 în forma *R*J reține (din soluții saturate de iod în KJ aq. 1 *n*) 6,8 mval J_2/mval schimbător [9]. Probabil că are loc reacția:

$$R - J + 3J_2 = R - J_7$$

Ionul J_7^- se pare că se formează chiar în rășină, neexistînd în soluție apoasă. Reținerea bună a ionului de poliiodură pe anioniți este explicată prin polarizabilitatea mare (condiționată de volum mare) a acestui ion [10].

Iodul este sorbit bine chiar din soluții diluate (10—20 mg J_2/l) pe anioniți tari sau slabi (aminici sau iminici) [34].

Impuritățile organice (acizi naftenici etc.) care însoțesc iodul în apa de sondă nu se fixează pe anionit [35].

La sorbția iodului din soluții apoase pe ioniți și alți sorbanți la concentrații înalte apare o saturare, iar la concentrații mici o lege de tip Freundlich: $x = K.c^n$ [27]. Valorile coeficienților K și n sînt următoarele:

Adsorbant	K	n
Anionit Amberlite IRA-400 în forma iod	43,55	0,468
Anionit Amberlite IR-4B în forma iod	7,52	0,858
Anionit Diaion A	3,17	0,864
Cărbune activ	5,72	0,91

Pe Amberlite IRA-400 [27] sorbția J_2 depinde de forma ionică a ionitului, și anume în mod invers seriei liotrope:

$$OH^- \cong HCO_3^- > J^- > Br^- > Cl^- > F^- > SO_4^{2-}$$

Sorbția maximă pe Amberlite IRA-400 în forma *R*J este de 3 moli J_2/val. ionit, deci compusul format este:

$$R - J \cdot 3J_2 \text{ sau } R - J_7.$$

Iodul este bine reținut de anioniți și în alte forme ionice: *R*—Cl, *R*—Br, *R*—OH [21, 36, 37, 39]. Cea mai bună este reținerea pe forma *R*J sau *R*OH [33], ceva mai slab pe *R*Br și mai ales pe *R*Cl [36].

Dacă soluția apoasă conține pe lîngă J_2 și săruri minerale, conținutul de ioduri sau bromuri nu influențează sorbția J_2 pe *R*J, pe cînd conținutul de cloruri în exces o micșorează, și anume în cazul anioniților tari pînă la nivelul sorbției pe forma *R*—Cl, iar în cazul anioniților slabi pînă la zero.

O altă variantă o constituie oxidarea J^- la J_2 chiar în ionit și reținerea ulterioară a iodului [27, 28].

În cazul unui raport J: Cl = 1:700 în soluția apoasă, prin schimb ionic obișnuit pe Amberlite IRA-400, forma *R*Cl, se obține un raport J:Cl = 1:18 în anionit.

Cu o soluție 10% de $FeCl_3$ sau H_2O_2 *R*—J este oxidat la J_2 care se fixează pe schimbător. Repetînd operația de 50—60 de ori se pot reține 3,6 mval J_2 la 1 ml ionit.

Eluarea iodului reținut pe anioniți se poate face în mai multe feluri. Există trei categorii de eluanți [36]:

— solvenții organici (alcool, acetonă) ce scot J_2 ca atare;

— soluții apoase de KJ sau NaOH, care scot iodul sub formă de compuși moleculari, din care este ușor de regenerat (KJ_3 sau amestec $NaJO_3$: NaJ în proporția 1:5).

— reductori care transformă iodul în iodură. Așa sînt soluțiile apoase de SO_2, $NaHSO_3$, $Na_2S_2O_3$ etc.

Acest procedeu de reținere a J_2 elementar pe anioniți formează obiectul a numeroase patente și studii tehnologice [27, 28, 34, 35, 36, 39].

S-a realizat reținerea iodului din soluții apoase pe anioniți printr-un procedeu continuu. Se oxidează în prealabil iodul din soluția apoasă la J_2, apoi soluția este trecută în contracurent de jos în sus printr-un pat de anionit (în forma *R*Cl, *R*Br sau *R*J) fluidizat. Se folosește faptul că granulele ce au absorbit iod elementar devin mult mai dense: se reglează astfel viteza de trecere a lichidului încît granulele care au atins gradul de absorbție dorit să cadă la fund, iar celelalte să fie menținute în continuare în patul fluidizat. Granulele îmbogățite în iod se scot și sînt trimise într-un alt pat fluidizat unde are loc eluarea iodului [40].

Alte procedee combină reținerea J_2 pe anioniți cu electroliza [37, 38].

Concluzii

1. Schimbul ionic ca metodă de extragere a iodului este recomandabil pentru ape de sondă diluate (sub 30 mg J/l) conținînd mare exces de clor, reci, avînd

impurități organice și conținînd cantități mici de ioni SO_4^{2-}. De obicei, prin schimb ionic nu se obține direct produsul finit, iod sau ioduri cristalizate, ci soluții de ioduri (sau amestecuri iodat-iodură) mult mai concentrate și mai pure decît soluția inițială.

2. Dintre metodele de schimb anionic se impun următoarele:

I. Cu anioniți tari

a) ciclul NO_3^- pentru instalații mici, simple;

b) ciclul Br^- cînd se dispune de soluții reziduale de bromuri;

c) ciclul OH^- în pat mixt (împreună cu cationiți tari în forma H*R*) pentru instalații mai mari necesită însă materiale anticorosive.

d) ciclul de eluare cu SO_4^{2-} și regenerare cu Cl^- pentru instalații mari, cînd nu se dispune de materiale anticorosive.

II. Cu anioniți slabi

e) ciclul de eluare cu NO_3^- și regenerare cu Cl^- (pentru instalații mari și cînd nu se dispune de anioniți tari).

III. Cu oxidare prealabilă

f) oxidare pe cale chimică la iod și adsorbția pe anioniți tari pentru soluții de ioduri, conținînd puține substanțe organice;

g) cu oxidare prealabilă electrochimică la iodat pentru 1/6 din volumul soluției — pentru soluții cu conținut mic de substanțe organice și cînd se dispune de energie electrică ieftină.

3. Dezvoltarea tehnicilor de schimb ionic poate deveni interesantă pe viitor în următoarele tehnici:

a) sorbția iodurilor pe rășini redox;

b) sorbția selectivă a iodurilor pe anioniți lichizi;

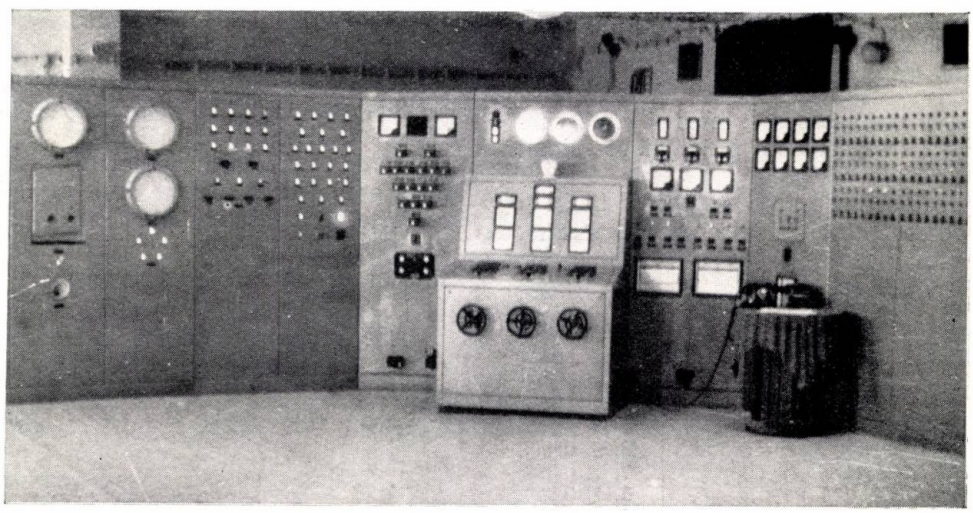
c) sorbția iodului molecular pe cationiți;

d) separarea iodurilor de cloruri cu ajutorul membranelor anionice permselective.

4. Procedeele de schimb ionic discutate arată că este pe deplin posibilă obținerea pe această cale a iodului în România din ape de sondă și de dezemulsionare.

Bibliografie

1. Brasted, R. C. Comprehensive Inorganic Chemistry, t. III, D. van Nostrand, New York, 1954.
2. Ksenzenko, V. I. și Stasinevici, D. S. Tehnologhiia broma i ioda, Goshimizdat, Moskva, 1960.
3. Sawyer, F. G., Ohman, M. F. și Lusk, F. E. În: Ind. Eng. Chem. **41**, 1949, p. 1 547.
4. Ioniţescu, C. N. și Aniţescu, C. În: Comun. Acad. R.P.R. **8**, nr. 2, 1958, p. 165.
5. Lindenbaum, S., Boyd, G. E. și Myers, G. E. În: J. Phys. Chem. **62**, 1958, p. 995.
6. Kawabe, H. și Yanagita, M. În: Sci. Papiers Inst. Phys. Chem. Research Tokio, **53**, 1959, p. 240.
7. Kirindai – Cassel, M. În: Ann. Chim. (Paris) nr. 1–2, ian-febr. 1958, p. 5.
8. Kirindai-Cassel, M. În: Compt., Rend., 1953, p. 237, 250.
9. Aveston, J., Everest, D. A. și Wells, R. A. În: J. Chem. Soc. nr. 1, ian. 1958, p. 231.
10. Aveston, J., Everest, A. și Wells, R. A. În: Chem. Ind. London, 1957, p. 1 238.
11. Mounier, J. și Blanquet, P. În: Bull. Soc. Pharm. Bordeaux **102**, nr. 3, 1963, p. 157.
12. * * * Sbornik « Ionii obmen i evo primenenie », Izd. Akad. Nauk SSSR, Moskva, 1959.
13. * * * În: Patent R.D.G. 6006, 1953.
14. Helfferich, F. Ionenaustauscher Bd. I. V. Chemie, G.m.b.H. Weinheim, 1959.
15. Kunin, R. și Mc. Garvey, F. X. În: Ind. Eng. Chem. **41**, 1949, p. 1 265.
16. Jenny, H. În: Colloid Sci. **1**, 1946, p. 33.
17. Davidov, A. I și Tolmașeva, Yu. a. În: J. Prikl. Himii. **32**, 1959, p. 1 979.
18. Nachod, F. C. și Schubert, J. Ion Excange Technology, Academic Press, New York, 1956.
19. Attebery, K. și Boyd, G. E. În: J. Am. Chem. Soc. **72**, 1950, p. 4 805.
20. Gregor, H. P., Belle, J. și Marcus, R. A. În: J. Am. Chem. Soc. **77**, 1955, p. 2 713.
21. * * * În: Patent S.U.A. 2945746, 1960.
22. Wheaton, R. M. și Bauman, W. C. În: Ind. Eng. Chem. **43**, 1951, p. 1 088.
23. Levin, H., Diamond, W. J. și Brown, B. J. În: Ind. Eng. Chem. **51**, 1959, p. 313.
24. Thomas, B., Chu-N. P. și Diamond, R. M. În: J. Phys. Chem. **63**, 1959, p. 2 021.
25. Slough, W. În: Trans. Faraday Soc. **55**, 1959, p. 1 036.
26. Rieman, W. și Lindenbaum, S. În: Anal. Chem. **24**, 1952, p. 1 199.
27. Sekino, M. În: Repts. Research Lab. Asahi Glass Co. **3**, 1959, p. 217.
28. * * * În: Patent Japonia 1511, 1952.
29. Münze, R. În: J. Prakt. Chem. **7**, nr. 4, apr. 1959, p. 262.
30. Kleman, E. și Herrman ,G. În: J. Chromatog. **3**, 1960, p. 275.
31. * * * În: Patent Anglia 890503, 1962.
32. de Meditsch, J. O. În: Eng. e quim. (Rio de Janeiro), **12**, nr. 3, mart. 1960, p. 4.
33. Ziegler, M. În: Angew. Chem. **71**, 1959, p. 283.
34. * * * În: Patent U.R.S.S. 76779, 1949.
35. * * * În: Patent U.R.S.S. 136720, 1960.
36. Sansoni, B. În: Angew. Chem. **73**, 1961, p. 493.
37. * * * În: Patent Japonia 418, 1956.
38. * * * În: Patent Japonia 58, 1959,
39. Marianni, E. În: Ann. Chim Roma, **51**, nr. 2, febr. 1961, p. 158.
40. * * * În: Patent S.U.A. 3075830, 1961.



Camera de comandă a cuptorului 4 carbid de la Combinatul chimic—Tîrnăveni.

A. Demian

Coloranți conținînd grupe tiosulfat

O nouă realizare în chimia și tehnologia coloranților organici de sinteză

Cea mai mare parte a coloranților folosiți la vopsirea fibrelor naturale sînt produși solubili în apă. În cele mai numeroase cazuri această proprietate le este conferită de existența unor grupe puternic hidrofile în molecula lor, grupa sulfonică îndeplinind de obicei acest rol. În ultimul timp au apărut, însă, coloranți care, în locul grupelor sulfonice, conțin în molecula lor, drept grupe solubilizante, grupe tiosulfat. De fapt, aceștia pot fi considerați ca S-alchilesteri ai acidului tiosulfuric, în care restul alchilic este legat într-un fel oarecare de un rest colorant.

În general, alchil- sau ariltiosulfații se numesc «săruri Bunte», după H. B u n t e [1] care a obținut pentru prima oară o astfel de sare prin reacția dintre bromura de etil și tiosulfatul de sodiu:

$$C_2H_5Br + Na_2S_2O_3 \rightarrow C_2H_5SSO_3Na + NaBr \qquad (1)$$

prin simpla fierbere la reflux a reactanților în cantități molare.

Atît prin solubilitatea deosebit de bună cît și prin comportarea lor chimică, sărurile Bunte au căpătat în ultimul timp o importanță deosebită, găsind aplicare în domeniul coloranților organici, în special pentru lînă și fibre celulozice.

M i l l i g a n și S w a n [2] au constatat că vopsirile pe lînă ale unor coloranți solubilizați prin grupe tiosulfat au rezistențe la spălare mai bune decît ale coloranților analogi conținînd grupe sulfonice. Experiențele au arătat că acești coloranți noi au o afinitate neașteptat de mare pentru lînă, rezistența și afinitatea crescînd cu numărul grupelor tiosulfat conținute de molecula coloranților. Explicația constă în posibilitatea grupei tiosulfat de a suferi transformări chimice în condițiile procesului de vopsire.

Astfel, sarea Bunte a colorantului reacționează cu cantitățile mici de grupe tiolice, totdeauna existente în lînă [3]. În acest fel se formează o disulfură mixtă:

$$C-SSO_3^- + L-S^- \rightleftharpoons C-SS-L + SO_3^- \qquad (2)$$

(în aceste formule C=colorant și L=lînă). În etapa următoare ionul de sulfit format acționează asupra punților disulfurice existente în lînă datorită resturilor de cistină și se formează din nou grupe tiolice:

$$SO_3^{2-} + L-SS-L \rightarrow L-SSO_3^- + L-S^- \qquad (3)$$

Disulfura din reacția (2) nu este perfect stabilă și se transformă, cel puțin parțial, în disulfurile simetrice:

$$\underset{(I)}{2C-SS-L} \rightarrow C-SS-C + L-SS-L \qquad (4)$$

Reacțiile cercetate prin analogie cu cistină și cisteină confirmă ecuațiile de mai sus. De asemenea, în cazul lînii tratate cu divinilsulfonă, a cărei capacitate de blocare a grupelor tiolice este cunoscută [4], sărurile Bunte colorante nu mai prezintă, pe fibră, aceleași proprietăți de afinitate mărită și rezistență îmbunătățită la spălare.

În acest fel proprietățile superioare ale acestor noi coloranți pentru lînă se explică atît prin reacția dintre grupele tiosulfat purtate de colorant cu cele tiolice ale lînii, colorantul fixîndu-se astfel printr-o reacție chimică (2), cît și prin insolubilizarea colorantului adsorbit, prin formarea disulfurii simetrice:

$$2C-SSO_3^- + L-SS-L \rightarrow C-SS-C + 2L-SSO_3^- \qquad (5)$$

Analog celor arătate anterior se comportă și coloranții conținînd mai multe grupe tiosulfat în molecula lor. Ca urmare se formează molecule mari, insolubile, care nu pot fi extrase nici cu solvenți organici, fără a distruge în același timp și lîna, conferind vopsirilor rezistențe foarte bune la tratamente umede.

Recent, sub denumirea de coloranți de policondensare, au apărut coloranți astfel solubilizați pentru a fi utilizați în vopsirea rezistentă a fibrelor celulozice. Principiul vopsirii constă în absorbția lor pe fibră și apoi insolubilizarea lor, printr-un tratament chimic ulterior, implicînd transformarea grupelor tiosulfat solubilizante [5].

Eliminarea grupei tiosulfat și transformarea ei în punte disulfurică au loc cel mai bine folosind sulfura de sodiu ca agent de condensare. Acest agent puternic nucleofil conduce chiar la temperatura camerei și într-un timp scurt la coloranți cu punte disulfurică, după cum se vede din reacțiile următoare:

$$2\ C-SSO_3Na + Na_2S \rightarrow C-SSS-C + 2Na_2SO_3 \qquad (6)$$

$$C-SSS-C + Na_2SO_3 \xrightarrow{Na_2S} C-SS-C + Na_2S_2O_3 \qquad (7)$$

Ca mecanism al reacției se presupune că în prima etapă se formează ionul $C-SS^-$ care, reacționînd cu sarea Bunte netransformată, trece în trisulfură [6], care în anumite condiții a putut fi pusă în evidență [7]. În prezența unui exces de sulfură de sodiu, trisulfura trece la rîndul ei în disulfură. Acest mecanism de reacție a fost dovedit și prin folosirea sulfului marcat ^{35}S:

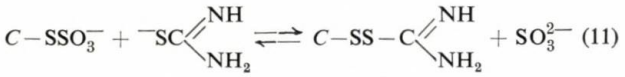
$$C-SSO_3^- + {}^{35}S^{2-} \rightleftharpoons C-S^{35}S^- + SO_3^{2-} \qquad (8)$$

$$C-S^{35}S^- + C-SSO_3^- \rightarrow C-S^{35}SS-C + SO_3^{2-} \qquad (9)$$

$$C-S^{35}SS-C + SO_3^{2-} \xrightarrow{{}^{35}S^{2-}} C-SS-C + {}^{35}SSO_3^{2-} \qquad (10)$$

Disulfurile formate din S-alchilesterii acidului tiosulfuric sînt stabile la acțiunea excesului de sulfură alcalină și nu se mai solubilizează. Prin aceasta se deosebesc de coloranții de sulf, care prin tratare cu sulfură alcalină trec în mercaptide solubile.

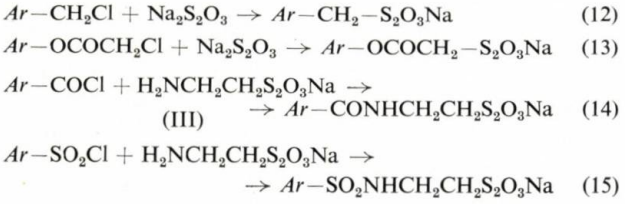
Un agent mai blînd care poate să ducă la insolubilizarea acestor coloranţi este tioureea. Disulfura asimetrică (II) nu este stabilă şi trece în cea simetrică (I) în anumite condiţii:



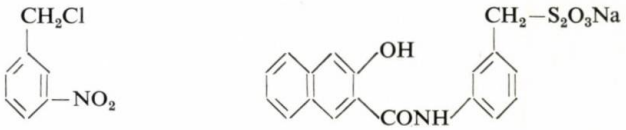
(II)

Din punct de vedere tehnologic deosebirea dintre cele două procedee de fixare constă în faptul că folosirea sulfurii alcaline impune ca vopsirea să se facă în două băi, numai cea de-a doua conţinînd sulfura alcalină care produce policondensarea, în timp ce în cazul utilizării tioureei aceasta se aplică din aceeaşi baie, iar procesul de policondensare are loc într-o fază ulterioară, de încălzire uscată sau cu vapori a materialului impregnat.

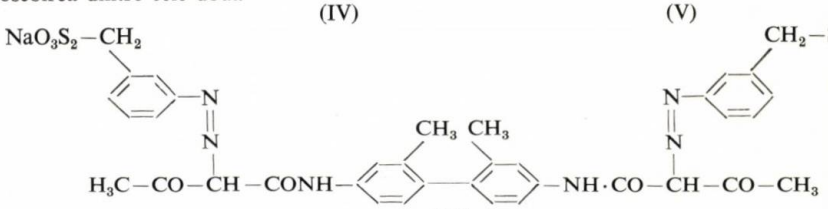
Drept coloranţi S-esteri ai acidului tiosulfuric pot fi utilizaţi coloranţi din toate clasele. Ca şi în cazul coloranţilor pentru lînă, coloranţii pentru bumbac conţin, în majoritatea cazurilor, mai multe grupe tiosulfat în molecula coloranţilor. Restul de tiosulfat se poate introduce relativ uşor fie direct, fie indirect în toate moleculele care au un halogen activ, prin fierberea acestora cu o soluţie apoasă concentrată de tiosulfat de sodiu:



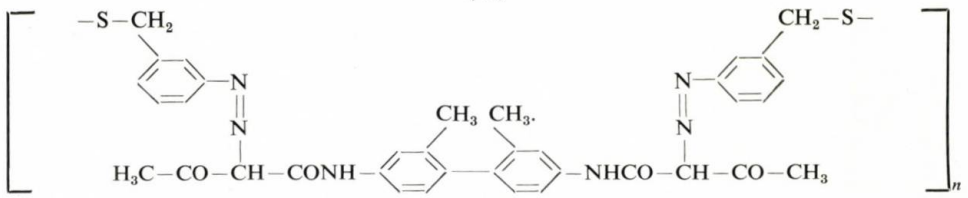
2-Aminoetiltiosulfatul de sodiu (III) se obţine uşor din clorhidrat de 2-cloretilamină şi tiosulfat de sodiu în soluţie apoasă concentrată la 60°C [8]. Restul aromatic *Ar* poate fi un produs intermediar sau un colorant gata sintetizat. Un intermediar mult utilizat este clorura de *m*-nitrobenzil (IV), care, după condensare cu tiosulfat, poate fi redusă cu fier la aminoderivat. Acesta, la rîndul lui, fie că se acilează cu clorura acidului 2-oxi-3-naftoic ducînd la un derivat naftolic (V), fie că se diazotează şi se cuplează cu componente de cuplare, cum ar fi naftolul AS—G (VI), care după policondensare trece într-un pigment de forma (VII):



(IV) (V)



(VI)



(VII)

Se observă că prezenţa mai multor grupe tiosulfat în molecula colorantului permite formarea de macromolecule colorante, insolubile în apă, cu proprietăţi de rezistenţă care se apropie de aceea a coloranţilor de cadă.

Sinteza uşoară a acestor coloranţi noi — fără a crea dificultăţi în tehnologia modernă a coloranţilor — şi posibilitatea de a folosi sisteme cromofore cunoscute, care prin această nouă aplicaţie primesc proprietăţi tinctoriale superioare, asigură dezvoltarea lor largă într-un viitor apropiat. Dacă la aceasta adăugăm solubilitatea bună a coloranţilor şi stabilitatea practic nelimitată a soluţiilor lor neutre, cît şi aplicarea lor uşoară atît în vopsitorie cît şi în imprimeria textilă, iar pe de altă parte domeniile largi de utilizare prin variatele posibilităţi de a acţiona asupra grupei tiosulfat se observă că această nouă tehnică merită o atenţie deosebită.

Descoperirea în ultimul deceniu a coloranţilor reactivi şi în ultimul timp a acestor coloranţi sub forma sării Bunte arată deosebit de clar că în domeniul coloranţilor organici, în care la un moment dat se părea că s-a spus ultimul cuvînt, mai pot să apară produse noi, pe baza unor principii noi, care să satisfacă tot mai mult tendinţa de a se obţine vopsiri frumoase cu rezistenţe superioare.

Bibliografie

1. Bunte, H. În: Ber. dtsch. chem. Ges. **7**, 1864, p. 646.
2. Milligan, B. şi Swan, J. M. În: Textile Res. J. **31**, nr. 1., iun. 1961, p. 22.
3. Osterloh, F. În: Melliand Textilber. **44**, nr. 1, iun. 1963, p. 57.
4. Schöberl, A. În: Angew. Chem. **70**, 21, 1958, p. 646.
5. Schimmelschmidt, K., Hoffmann, H. şi Baier, E. În: Angew. Chem. **74**, 24, 1962, p. 975.
6. Kauffmann, G. În: Melliand Textilber. **44**, nr. 11, noiemb. 1963, p. 1 245.
7. Milligan, B., Saville, B. şi Swan, J. M. În: J. Chem Soc. (London), 1961, p. 4 850.
8. Schimmelschmidt, K., Hoffmann, H. şi Mundlos, E. În: Chem. Ber. **69**, 1963, p. 38.

I. Ciolan

CRISTALIZAREA

Procesul de cristalizare capătă o însemnătate mereu crescîndă în diferite ramuri ale ştiinţei şi tehnicii.

Dependenţa compoziţiei cristalelor de compoziţia fazei lichide sau gazoase din care cresc este cu totul limitată calitativ şi, mai ales, cantitativ, datorită specificităţii reţelei cristaline.

În cazul operaţiior de rectificare sau de extracţie ambele faze în contact conţin toţi sau aproape toţi componenţii în concentraţii comparabile; în cazul cristalizării faza solidă conţine numai unul dintre componenţii fazei fluide din care se separă, mai rar doi, aproape niciodată trei sau mai mulţi, decît în concentraţii relativ foarte reduse.

Efectul termic al procesului de cristalizare este de regulă redus în comparaţie cu căldurile latente de vaporizare. Din acest motiv, în multe cazuri separarea prin cristalizare necesită mai puţină energie termică decît cea prin rectificare sau extracţie.

Utilajele necesare pentru cristalizarea industrială sînt cel mult la fel de complexe ca cele utilizate în rectificare şi extracţie, iar temperaturile de lucru sînt reduse şi materialele de construcţie puţin pretenţioase.

Faţă de operaţiile de rectificare sau extracţie, pentru cristalizare rezultă un preţ de cost inferior.

Elementele principale ale procesului de cristalizare

a) **Etape.** Cristalizările au loc în două etape. Prima este caracterizată prin apariţia unor cristale de dimensiuni mici, a unor germeni de cristalizare. A doua este etapa de creştere a acestor germeni şi a cristalelor rezultate.

Germinarea şi creşterea sînt fenomene care decurg succesiv, în cazul cristalizării discontinue, şi simultan în cazul celei continue.

Germinarea nu este întotdeauna obligatorie. Dacă într-o soluţie sau topitură care îndeplineşte condiţiile favorabile cristalizării se introduc cristale sau o suspensie de germeni aceştia încep să crească fără să mai fie necesară prima etapă. Operaţia se numeşte însămînţare şi este larg aplicată în procedeele de cristalizare, între altele pentru că procesul de creştere prezintă mai puţine complicaţii şi este mai uşor de stăpînit decît cel de germinare, care are un caracter spontan.

b) **Suprasaturaţia.** Procesul de cristalizare are o forţă motrice, suprasaturaţia soluţiei, şi un mecanism. Ultimul este determinat atît de compoziţia soluţiei suprasaturate şi de temperatură, cît şi de structura reţelei cristalului şi de starea suprafeţei acestuia.

În industrie suprasaturaţia se obţine prin:

— Îndepărtarea solventului prin:

— fierbere la presiune normală;

— vaporizarea în vacuum.

— Variaţia temperaturii, de obicei micşorarea ei (pentru soluţii cu solubilitate inversă prin ridicarea temperaturii).

— Modificarea solubilităţii prin adăugarea de substanţe noi, de exemplu, salifierea.

— Prin formarea dizolvantului chiar în soluţia care cristalizează, de exemplu $(NH_4)_2SO_4$.

— Printr-o combinaţie formată de 2—3 din metodele arătate.

Suprasaturaţia poate atinge valori apreciabile; în practică, însă, i se impun două limite. Prima limită se referă la germinare. În condiţii date de temperatură, agitare etc. peste o anumită suprasaturaţie începe o abundentă germinare spontană. M i e r s [1, 3] a reprezentat fenomenul pe diagrama din figura 1.

Pe această diagramă există trei zone. Zona *a* corespunde soluţiei nesaturate şi este delimitată de curba de saturaţie; *b* este zona de suprasaturaţie

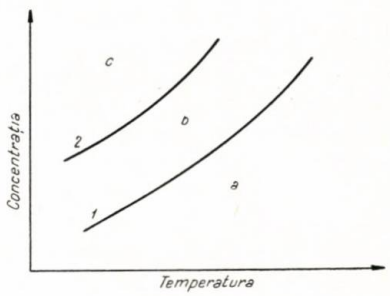


Fig. 1

metastabilă în care nu apar germeni, dar pot creşte cristale; *c* este zona labilă în care, pe lîngă creşterea cristalelor, apar germeni noi. Între *b* şi *c* se găseşte curba 2, a cărei poziţie depinde de agitare, impuri-

tăți etc. și care în general este mult mai greu de precizat decît curba 1.

Cu toate că zona *b* este variabilă, greu de definit, ea prezintă o mare importanță practică, grupînd în mod concis acțiunea mai multor factori greu de izolat și uneori puțin sau de loc cunoscuți.

A doua limită se referă la creșterea cristalelor preexistente. Pentru multe cristale, la suprasaturații ceva mai mari încep să apară germinări de suprafață, care duc la formarea unor rețele neunitare, cu cavități în care rămîne soluție-mamă.

Asemenea cristale au, între alte deficiențe, și o slabă rezistență mecanică.

Această a doua limită se poate reprezenta pe o diagramă asemănătoare celei din figura 1. Valoarea ei este în general inferioară curbei 2 din figura 1.

Suprasaturația se poate determina direct din curbele de solubilitate sau cu ajutorul indicelui de refracție [1]. Ea se exprimă fie în °C, ca diferență între temperatura de saturație și cea reală a soluției date, fie ca diferență între concentrația reală și cea corespunzătoare soluției saturate la temperatura dată, fie ca raportul acestor concentrații.

c) **Rolul temperaturii.** Rolul temperaturii asupra cristalizării este complex. Pe de o parte, temperaturile ridicate de cristalizare permit operarea cu soluții concentrate și asigură viteze de creștere mari prin micșorarea viscozității soluției și creșterea transportului de masă. Pe de altă parte, micșorînd rolul difuziunii în procesul de cristalizare, poate deveni determinant rolul efectelor de suprafață ale cristalului în creștere, cu obținerea unui habitus neizometric. Cristalele aciculare sau lamelare rezultate sînt mai greu de purificat ulterior. În plus, pentru substanțele cristaline polimorfe, trecerea de la temperatura ridicată de cristalizare la temperatura obișnuită duce la schimbări de structură și la sfărîmarea cristalelor.

Din aceste motive se preferă temperaturile reduse de cristalizare; difuziunea se activează prin agitare, iar cînd este posibil se alege un solvent capabil să dizolve mult chiar la temperaturi reduse.

În tehnologia chimică, cristalizări care să depășească mult temperatura de 100°C sînt rare, deși în anumite puncte ale instalațiilor respective, în special în dispozitivele de îndepărtare a solventului prin fierbere sau în cele de distrugere a germenilor în exces, pot apărea temperaturi superioare.

d) **Rolul rețelei.** Rolul structurii rețelei este esențial pentru procesul de creștere a cristalelor. Analizele detaliate ale acestei corelații sînt numeroase [1], dar problemele puse nu sînt nici pe departe epuizate.

Rețeaua unui cristal îl caracterizează la scară microscopică. Ea constituie conținutul cristalului, dar singură nu poate explica și forma exterioară a cristalului, totalitatea fețelor lui, habitusul acestuia.

Habitusul cristalin rezultă atît din rețea cît și din condițiile de creștere a cristalului. Rețeaua este, desigur, factorul determinant, oferind posibilitatea apariției unui număr de fațete, în general cele cu indici cristalografici mici. Dintre acestea numai cîteva devin reale suprafețe ale cristalului, constituind habitusul lui, în funcție de condițiile de creștere.

În procesul de formare a cristalului, fiecare punct din interior a fost la un moment dat un punct al unei suprafețe și fiecare punct de pe suprafață poate deveni un punct interior al rețelei.

Din cele arătate se înțelege de ce nu se poate vorbi despre un habitus-standard al unui cristal, ci numai de habitusuri în legătură cu condițiile de creștere. De exemplu, clorura de sodiu, care are o rețea cubică, cristalizează frecvent în formă de cuburi. Prin adăugare de uree în soluție se obțin însă cristale octaedrice.

Dezvoltarea preferențială a unor fețe duce la formarea de plăci sau ace și trebuie evitată în practică pentru că împiedică filtrarea suspensiei de cristale în soluția-mamă și transportul lor. Vitezele prea mari de creștere, suprasaturația ridicată, impuritățile, uneori chiar solventul pot produce asemenea efecte. Dacă asupra primilor trei factori se poate acționa relativ ușor, în cazul cristalelor ionice este greu de schimbat solventul, deoarece există puțini solvenți care le dizolvă.

e) **Defecte în rețea și impurități.** Majoritatea cristalelor au defecte ale rețelei; sînt cristale reale. Se constată chiar că cristale ideale sau aproape ideale se întîlnesc rar. Pe cale artificală se pot obține numai cu eforturi deosebite, în condiții de creștere foarte îngrijite.

Există multe feluri de defecte ale rețelei, dintre care pot fi citate ca cele mai frecvente următoarele:

1. Noduri vacante în rețea, goluri.
2. Particule suplimentare, interstițiale, între noduri.
3. Impurități chimice, interstițiale sau de înlocuire în noduri.
4. Deformații și dislocări ale rețelei, fisuri, neregularități macro- sau submacroscopice.

Deformațiile și dislocările se pot datora germenului de cristalizare, el însuși deformat; deformarea se transmite și se amplifică în rețeaua nou formată. Dacă germenul de cristalizare este o particulă solidă cu altă compoziție chimică decît substanța cristalizabilă, apariția dislocărilor în viitorul cristal este aproape sigură.

Accidente generatoare de deformații pot interveni în cursul cristalizării. De exemplu, dendritele își curbează ramurile datorită existenței unor diferențe de temperatură sau de concentrație în spațiul cuprins de ramuri. Prin creșterea ulterioară se obține un cristal cu dislocații. Unele dislocații dispar la ridicarea temperaturii prin rearanjarea rețelei. Alte dislocații pot apărea la coborîrea temperaturii, de exemplu, în cazul existenței în cristal a unor impurități dizolvate, cu solubilitate limitată, în soluția solidă existentă. Prin creșterea cristalului, deformările se pot conserva sau nu; în primul caz, creșterea este avantajată [1].

Impuritățile pot fi împărțite în următoarele categorii:

— Impurități care intră în rețea ca soluție solidă.
— Impurități care nu dau soluție solidă.
— Impurități care se combină cu substanța cristalului dînd compuși chimici.
— Impurități mecanice.

În general se numește impuritate orice substanță din sistem, alta decît cea care determină rețeaua cristalului.

Impuritățile din prima categorie, dizolvate în cristal, intră în constituția acestuia în proporție

variabilă; soluția solidă rezultată este analogă din punct de vedere termodinamic și chimic cu soluțiile lichide. Impuritatea poate avea influență asupra habitusului cristalin, în special cînd apare în cantitate mare sau are proprietăți fizico-chimice mult diferite de ale substanței de bază a cristalului.

În rețea, impuritatea are în mod obișnuit o repartiție dezordonată, înlocuind particulele rețelei sau introducîndu-se interstițial. Se constată că pentru a intra în rețea este necesar ca particulele impurităților să fie asemănătoare ca dimensiuni și proprietăți chimice cu particulele rețelei. Cînd diferența dintre proprietățile chimice și dimensiunile particulelor impurității față de cele ale rețelei de bază este mică, impuritatea este solubilă în orice proporții. Dacă diferențele au valori medii, rețeaua este deformată, modificată, aproximativ proporțional cu concentrația impurității în cristal. Asemenea modificări pot produce tensiuni elastice sau chiar dislocări ale rețelei. Dacă repartizarea impurității în cristal este neomogenă, ea poate difuza pînă la omogenizarea concentrațiilor.

Asemănarea cu soluțiile lichide se manifestă și prin fenomenul de repartiție a impurității între soluția solidă și cea lichidă, fenomen utilizat în procedeele de purificare avansată prin topire zonală.

Ca și în cazul soluțiilor lichide, nu există substanțe complet insolubile într-o rețea cristalină. Solubilitatea poate fi însă limitată, uneori la valori foarte mici, de ordinul a p.p.m.

Impuritățile din categoria a doua, cele care nu pot intra în nici un fel în constituția rețelei cristaline, influențează în general puternic habitusul cristalin.

În cursul procesului de cristalizare impuritățile acestea se concentrează la suprafața de separare dintre cristal și lichid; chiar solventul în cazul soluțiilor se comportă la fel; în urma depunerii materialului cristalin, concentrația în solvent sau impurități a soluției sau a topiturii crește, și viteza de cristalizare scade.

Unele impurități din această categorie sînt adsorbite de suprafețele cristalului în mod selectiv. Fețele cristalului manifestă preferință pentru anumite impurități. Prin adsorbția lor, viteza de creștere a suprafețelor respective este micșorată. Creșterea continuînd totuși, în cristal apar straturi paralele, suprapuse, cu conținut mare de impurități. Fețele care nu adsorb sau adsorb în mai mică măsură impurități din faza lichidă cresc relativ mai repede, rezultînd modificări ale habitusului. Concentrația impurității necesară pentru modificări importante ale vitezelor de creștere este mică. Cu aproximație, impuritățile organice, în special coloranții, în concentrații de 10^{-4}—10^{-7}, în soluție, pot micșora de cîteva ori viteza de creștere sau pot face necesare suprasaturații de cîteva ori mai mari la viteză egală. Foarte activi din acest punct de vedere s-au dovedit coloranții de trifenilmetan *p*-sulfonați, acidul R și acidul G cu grupe amino și alții [3].

Impuritățile anorganice pot produce aceleași efecte în concentrații de 10^{-2}—10^{-3}.

Impuritățile din a treia categorie formează compuși chimici cu substanța cristalizabilă de bază. Dacă compușii sînt solubili în rețeaua acesteia, ei au o comportare asemănătoare impurităților din prima categorie. Dacă nu sînt solubili, ei se comportă ca impuritățile din a doua categorie.

Impuritățile din a patra categorie, cele mecanice, sînt împinse de cristalul în creștere. Ele produc deranjamente locale ale rețelei și uneori sînt înglobate de ea, devenind o sursă de dislocații. Se îndepărtează prin recristalizare.

În anumite sisteme și condiții de suprasaturare impuritățile mecanice pot juca rolul germenilor de cristalizare.

Mărirea vitezei de cristalizare se poate realiza de către anumite impurități și pe alte căi, de exemplu prin micșorarea viscozității fazei lichide, prin modificarea și blocarea altor impurități etc.

Introducerea de impurități specifice este un mijloc prețios de modificare a procesului de cristalizare în sensul dorit.

f) **Nucleiere — germinare.** S-a arătat anterior că procesul de cristalizare cuprinde două etape: formarea germenilor de cristalizare și creșterea cristalelor. Ambele etape presupun existența și menținerea unei forțe motoare: suprasaturația în cazul soluțiilor, subrăcirea în cazul topiturilor.

Germenii de cristalizare stabili au între cîteva zeci și cîteva mii de molecule, în funcție de natura acestora și de mediul în care se găsesc.

Formarea unui nucleu de cristalizare presupune, pe de o parte, un travaliu σ_s de formare a suprafeței acestuia pozitiv și, pe de altă parte, un travaliu σ_v de formare a volumului negativ. Suma lor pentru nuclee presupuse sferice [1] este:

$$\sigma = \sigma_s + \sigma_v .$$

σ apare în urma fluctuațiilor de masă și energie care au loc în faza lichidă. Nucleele formate rămîn stabile numai dacă au raza $r > r_c$, o raza critică. În caz contrar ele se dizolvă. σ depinde de diferența $\mu_{sup} - \mu_s$ dintre potențialele chimice ale compusului cristalizabil în stare suprasaturată și la saturație, măsură a tendinței de trecere a componentului în faza solidă. Cu cît diferența este mai mare cu atît este mai mică valoarea lui σ, necesară pentru apariția unui germen de dimensiuni date.

Apariția nucleelor care conțin un număr apreciabil de molecule nu poate rezulta din întîlnirea simultană a acestora în soluție. Este probabil că în soluție, în apropierea punctului de germinare, preexistă un grad avansat de ordine a particulelor.

g) **Cinetica cristalizării.** Cinetica proceselor de cristalizare are un caracter complex. În fiecare moment un număr de particule se depun pe suprafața cristalului; o parte din acestea suferă deplasări bidimensionale, pînă la atingerea unei poziții stabile în rețea;

celelalte trec din nou în faza lichidă. La scară macroscopică nu apare decît efectul global, al tendinței dominante, acela de creștere a cristalului.

Transportul de material cristalizabil la suprafața în creștere are loc prin difuziune. Difuziunea este redată de relația:

$$\frac{dm}{d\tau} = k \cdot A\,(C - C_{sat}) \qquad (1)$$

în care:

$dm/d\tau$ este debitul gravimetric de depunere a substanței cristaline;

k — constanta;
A — aria cristalului;
C — concentrația soluției suprasaturate;
C_{sat} — concentrația de saturație a soluției la temperatura de cristalizare.

Încercările de explicitare a lui k au pornit de la înlocuirea lui cu $\frac{D}{x}$, unde D este coeficientul de difuziune al dizolvatului, iar x — grosimea stratului-limită de soluție de pe suprafața în creștere. Măsurători experimentale au arătat că x variază pe suprafață și scade cu agitarea pînă la zero, fără ca viteza de cristalizare să devină infinită; s-a ajuns la concluzia că, în afară de difuziune, mai există un proces, acela de depunere pe rețea, care are loc cu viteză finită.

Pe cale optică s-a constatat într-adevăr că la suprafața cristalului soluția nu este saturată, ci tot suprasaturată. Viteza de depunere a fost reprezentată cu relația:

$$\frac{dm}{d\tau} = k_c A\,(C' - C_{sat})^n \qquad (2)$$

în care:

k_c este constanta vitezei «reacției» de depunere;
C' — concentrația de suprasaturație la suprafața cristalului $C > C' > C_{sat}$;
n — ordinul de reacție, între 1 și 2.

În conformitate cu cele arătate, relația (1) se modifică astfel:

$$\frac{dm}{d\tau} = \frac{D}{x} \cdot A\,(C - C') \qquad (3)$$

Pentru creșterea cristalelor se poate scrie deci relația generală:

$$\frac{dm}{d\tau} = K \cdot A\,(C - C_{sat}) \qquad (4)$$

în care, în cazul ordinului de reacție $n = 1$, coeficientul total K este:

$$K = \frac{1}{\frac{x}{D} + \frac{1}{k_c}} \qquad (5)$$

Se observă că pentru reacții rapide de depunere determinantă de viteză este difuziunea, iar pentru difuziune rapidă, reacția de depunere pe suprafață devine determinantă pentru viteza de creștere.

Agitarea, care determină difuziunea, trebuie să asigure o viteză de deplasare relativ mare a lichidului față de cristal. Cînd se agită o suspensie de cristale se observă tocmai din această cauză o creștere mai rapidă a cristalelor mari. Cele mici sînt mai ușor antrenate de lichid și, prin urmare, viteza relativă de deplasare este mai redusă.

Pentru ordinul de reacții $n \neq 1$, relațiile (4, 5) nu mai sînt aplicabile; în plus, s-a observat variația lui n cu suprasaturarea; procesele de depunere care la suprasaturări mici au $n = 2$ tind către $n = 1$ la suprasaturări mari.

k_c variază cu temperatura după relații de forma:

$$\ln k_c = -\frac{A}{RT} + B,$$

în care B este o constantă și A energia de activare a reacției de depunere; s-au găsit experimental valori de ordinul a 10^{-4} kcal/mol pentru A la o serie de electroliți.

Procedeul de dizolvare este, în general, mai simplu decît cel de cristalizare. De regulă, dizolvarea cristalelor este un fenomen mai rapid decît creșterea lor. Există și excepții, de exemplu, $NaClO_3$, la care dizolvarea și cristalizarea au viteze egale.

h) **Dizolvarea.** Procesele de cristalizare-dizolvare nu sînt reciproce și se consideră în prezent că difuziunea are un rol mai important la dizolvare decît la cristalizare. Procesul de dizolvare este bine reprezentat de relația:

$$\frac{dm}{d\tau} = \frac{D}{x} A\,(C_{sat} - C) \qquad (6)$$

asemănătoare cu (3).

S-a constatat totuși că, uneori, dizolvarea este însoțită de apariția și a unui proces de suprafață, asemănător cu cel redat de relația (2).

Perspective

Pentru industria chimică, cristalizarea reprezintă una dintre căile principale de realizare a purităților avansate în mod economic.

Deși cunoscută de multă vreme, abia în ultimul timp a început să fie studiată sistematic, iar volumul lucrărilor de cristalizare foarte redus în trecut crește vertiginos de la an la an. În raport cu tehnica actuală, cristalizarea poate fi considerată una dintre cele mai noi metode de separare și purificare.

Din punctul de vedere al aplicațiilor industriale imediate se constată următoarele tendințe:

a) Îmbunătățirea vechilor procese de cristalizare pentru obținerea de purități superioare, de exemplu în cazul $Na_2Cr_2O_7$, și reducerea prețului de cost.

b) Aplicarea cristalizării după procedee moderne în domenii relativ noi, de exemplu pentru separarea ciclohexanului, *p*-xilenului etc.

c) Reconsiderarea unor separări, care se făceau pînă în prezent cu alte metode, în vederea înlocuirii lor prin cristalizare, de exemplu uree, NH_4NO_3.

Este necesară semnalarea unei necesități care a început să se manifeste în ultimul timp, și anume aceea a elaborării de traductoare și dispozitive specifice cristalizării, în vederea controlului acesteia. Cele utilizate în prezent, cu prea puține excepții, sînt luate de la alte operații și aplicate cu adaptări sumare pe instalațiile de cristalizare. Aceeași este situația și a dispozitivelor-anexă, de exemplu pompele pentru suspensii cristaline, care abia în ultimul timp au început să constituie obiectul unei preocupări speciale.

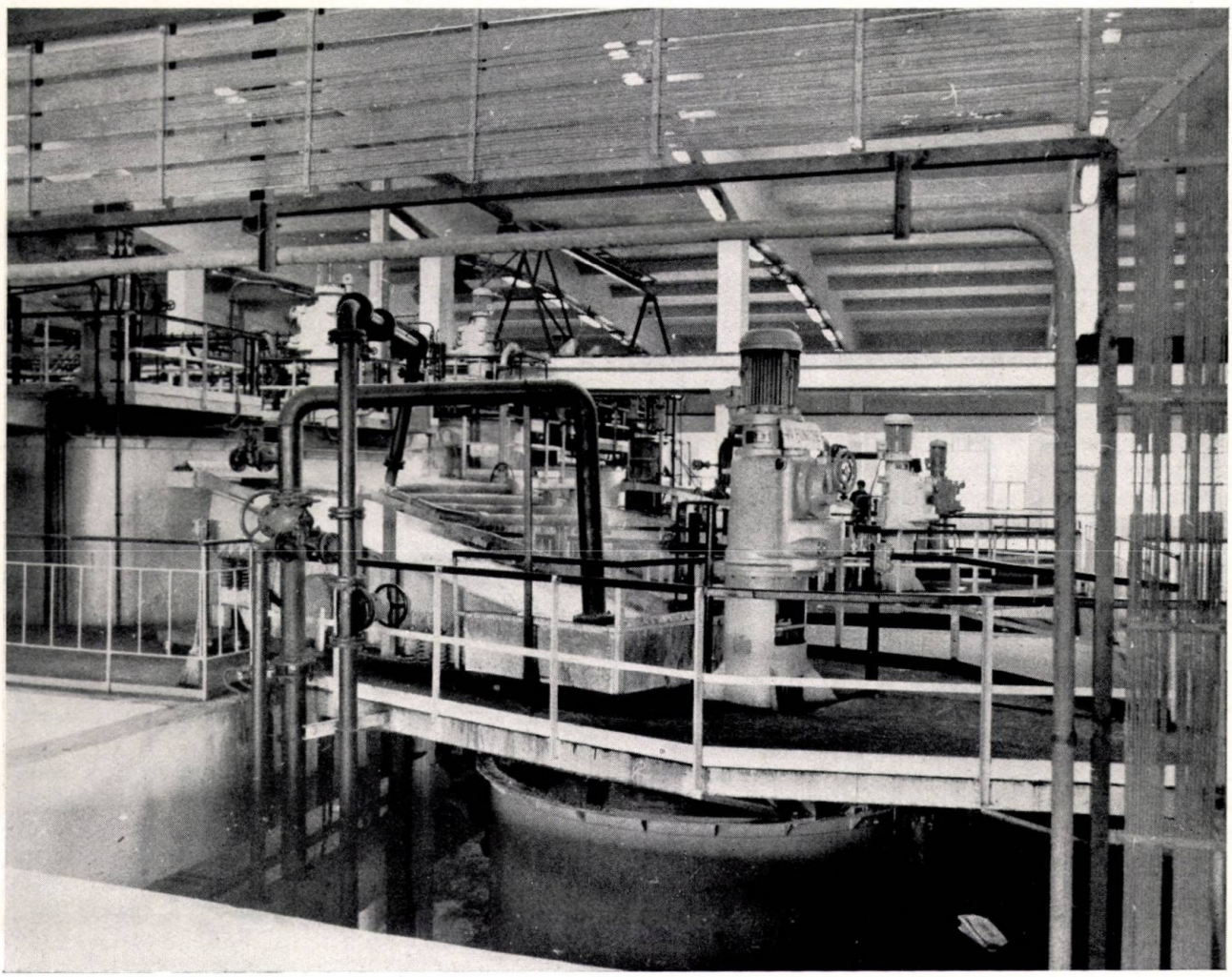
În etapa actuală, transpunerea la scară industrială a operației de cristalizare necesită multe încercări în laborator și pilot. În laborator se execută lucrările preliminare de orientare, și apoi altele detaliate privind germinarea și creșterea, modul de control al distribuției dimensiunilor și al habitusului, rolul impurităților, temperatura și viteza maximă de creștere a cristalului.

În pilot se verifică consistența datelor de laborator și se cercetează stabilitatea procesului, sursele de perturbații, productivitatea instalației.

Temele de cercetare în laborator și pilot sînt variate și specifice. Adesea prezența unor cantități minime dintr-o impuritate în soluția primară poate modifica profund desfășurarea cercetării, iar variații întîmplătoare ale concentrației de impuritate pot tulbura sau scoate din funcțiune instalația de cristalizare.

Bibliografie

1. Kuzneţov. Kristalli Kristallizația, Moscova, 1953.
2. Mulin, J. W. Crystallization, London, Butterworths, 1961.
3. Buckley, H. E. Crystal Growth, New York, J. Willey, 1951.
4. Bratu, E. Operații și utilaje în industria chimică, I, București, Editura tehnică, 1960.
5. Van Hook, A. Crystallization, Theory and Practice, New York, Reinhold Publ. Co., 1961.
6. Behnken, D. W. ș. a. În: I.E.C., **2**, nr. 3, mart. 1963, p. 212.
7. Saemann, W. În: AICHEJ, **I**, 1956, p. 107.
8. Kasatkin, A. G. Procese și aparate principale în tehnologia chimică, București, Editura tehnică, 1963.
9. Caldwell, H. B. În: I.E.C. **53**, nr. 2, febr. 1961, p. 115.
10. Postnikov, V. În: Him. Prom., nr. 11, noiemb. 1963, p. 853.
11. Chandler, J. L. În: Brit. Chem. Eng., **4**, 1959, p. 83.



Un aspect de la instalația de stiren de la Combinatul de cauciuc sintetic și produse petrochimice din orașul Gheorghe Gheorghiu-Dej.

L. Literat

CONTRIBUŢII LA PROBLEMA NESTOECHIOMETRIEI OXIZILOR REFRACTARI

Studii asupra caracteristicilor magnetoelectrice ale unor alumine nestoechiometrice reducătoare

În cadrul teoriei generale a compuşilor nestoechiometrici, atît corelaţia dintre dezordinea proprie a reţelei [1] şi abaterea mică de la raportul valenţial cît şi determinarea limitelor de stabilitate a fazelor cu abatere mare de la compoziţia stoechiometrică [2, 3] sînt tratate, din punct de vedere teoretic, sub forma celor mai largi modele. Studiul echilibrului realizat pentru cristal şi atmosfera înconjurătoare, care cuprinde unul dintre componentele de reţea în fază gazoasă, a condus pe I. R. Lacher [4], I. S. Anderson [5], A. L. G. Rees [6] şi alţii la stabilirea izotermelor compoziţie-proprietate şi la precizarea domeniilor de stabilitate pentru cristalele monofazice bivariante, cu compoziţie variabilă. Exemple care confirmă datele teoretice sînt o serie de oxizi, sulfuri, seleniuri, hidruri etc. ale metalelor de tranziţie. În toate cazurile se arată că domeniul de existenţă şi stabilitate a fazelor cu compoziţie variabilă este determinat de formarea defectelor de reţea (Schottky, Frenkel) şi strîns legat de posibilitatea de schimbare a valenţei componentelor. Respectarea electroneutralităţii cristalului şi compensarea excesului sau deficitului unuia dintre componenţi impun ca o condiţie esenţială schimbarea valenţei celuilalt. Aşa se explică de ce tocmai metalele tranziţionale, care au posibilitatea de a se afla în diverse stări de valenţă, realizează aproape în exclusivitate cazuri de abatere de la stoechiometrie, în limite de compoziţie de multe ori apreciabile.

Studii experimentale asupra unor compuşi nestoechiometrici cu metale din grupele principale ale sistemului periodic sînt destul de puţine şi se reduc în majoritate la halogenurile alcaline analizate de De Boer şi colaboratorii [7, 8].

Asupra oxizilor refractari MgO, CaO, Al_2O_3 etc. literatura de specialitate nu cunoaşte date în legătură cu existenţa unor compuşi nestoechiometrici decît ca indicaţii asupra posibilităţii principiale de formare a acestora, ca oxizi deficitari în oxigen, sau observaţii legate de transformări induse de iradierea cu neutroni termici [9] şi raze γ [10].

Asupra aluminelor, de pildă, care formează şi obiectul studiului de faţă, primele date sub acest nume de « alumine nestoechiometrice » aparţin grupului de cercetători condus de Fr. Juillet [11, 12]. Aceştia obţin dintr-o alumină hidratată amorfă, prin calcinare în vid de 10^{-6} mm col. Hg şi temperaturi cuprinse între 500 şi 1 000°C, compuşi de culoare cenuşie pînă la negru, care denotă un înalt caracter reducător şi posedă un deficit de 0,04 atomi oxigen pentru un mol Al_2O_3. Faptul că unele dintre probele obţinute se dizolvă în HCl cu degajare de H_2 şi că posedă caracter de semiconductor *n* în ceea ce priveşte conductibilitatea în atmosferă oxidantă şi reducătoare determină pe autor să le numească alumine nestoechiometrice, atribuindu-le formula $Al_2O_{2,96}$ [13].

Doi ani mai tîrziu, acelaşi colectiv prepară compuşi nestoechiometrici urmînd acelaşi tratament termic în vid pentru faze δ-Al_2O_3 în prealabil comprimate la 5—7 tf/cm² [14, 15]. Concluzia la care ajung autorii este că se obţin alumine reducătoare nestoechiometrice ca rezultat al dezorganizării reticulare prin fixarea punctului de plecare—alumină amorfă sau faze δ comprimate. Tratamentul termic în vid duce la îndepărtarea unei părţi din oxigen, obţinîndu-se compuşi cu exces de metal. Deoarece unele dintre eşantioane se dizolvă în HCl cu degajare de H_2, se consideră că componenta excedentară este Al metalic.

Legat de aceste determinări [15], autorii arată că, prin calcinare îndelungată la 700°C în vid, compuşii negri devin albi, şi caracterul de semiconductor *n* se schimbă în *p*. Explicaţia ar fi evaporarea Al excedentar şi realizarea de data aceasta a unui compus deficitar în componentă metalică.

O altă indicaţie asupra aluminelor negre nestoechiometrice aparţine lui A. I. Hegedüs şi I. Kürtty [16] care descriu obţinerea prin calcinare în vid a unui etoxid de aluminiu.

Este interesant că tot sub denumirea de alumine negre reducătoare care se dizolvă în H_2 cu degajare de H_2 etc. sînt descrişi în literatura de specialitate o serie de compuşi în care autorii dovedesc prezenţa unor faze de oxizi inferiori, ca: Al_2O, AlO, Al_3O_4 etc. [17]. În direcţia acestor cercetări se înscriu lucrările lui M. Pionchon [18], E. Gastingen [19] şi M. Mettre [20], care dovedesc în compuşii negri sau cenuşii existenţa oxidului Al_2O, iar K. Abrest

[21], Ogurtsova [22], W. Goodlet și K. Funes [23] arată pe cale chimică și din date spectroscopice prezența AlO.

Prin spectrometrie de masă, M. G. Ingram [24] a arătat în gazele și vaporii materialelor de construcții utilizate în tehnica reactoarelor atomice, la temperaturi de 2 000°K și vid de 10^{-7} atm, prezența Al_2O^+, $Al_2O_2^+$, AlO^+, rezultate prin ionizarea moleculelor respective. Pentru compusul AlO, sau, mai corect, pentru dimerul Al_2O_2, Ingram propune chiar formule structurale de forma O = Al—Al = O

și Al<O>Al.

În sfîrșit, K. Yamaguki și H. Yanagida într-unul din studiile mai vechi [25] arată că prin calcinarea γ-Al_2O_3 cu grafit, în vid, la temperatura de 1 600°C, se obține un compus negru reducător, cu structură spinelică, căruia îi atribuie formula Al_3O_4 sau $AlO.Al_2O_3$. Autorii presupun prezența ionilor de valență inferioară (Al^{2+}) și leagă de aceasta caracterul reducător al oxidului obținut.

Într-un studiu ulterior [26], aceiași autori revin asupra problemei, și din cercetări de susceptibilitate magnetică și măsurători de constante reticulare arată că nu ar fi vorba de oxizi de tip spinelic, ci caracterul reducător s-ar datora compusului nitrit de forma $AlN.Al_2O_3$.

R. Faivre [27], într-un articol de sinteză în care analizează aluminele nestoechiometrice obținute de Fr. Juillet și colaboratorii, este de părere că acestea sînt faze cu exces de Al metalic de același tip cu oxizii nestoechiometrici de Zn, Cd și Ag [28] și cu hidroxidul de magneziu nestoechiometric, preparați de el [29]. În special hidroxidul de magneziu nestoechiometric, de culoare neagră, cu un conținut de 6% Mg excedentar, stabil în atmosferă pînă la temperaturi de aproximativ 400°C și care se dizolvă în HCl cu degajare de hidrogen, este foarte asemănător aluminelor nestoechiometrice descrise.

Din determinări de constante reticulare și analiză termodiferențială, R. Faivre arată că este vorba de o inserție a atomilor de Mg între fețele (001) ale brucitei, ceea ce duce la o ușoară creștere a constantelor reticulare de la $a = 3{,}135$ Å pentru brucită la $a = 3{,}142 \pm 0{,}002$ Å pentru hidroxidul nestoechiometric. Aceasta duce totodată la disimularea atomilor de Mg, care nu se mai dizolvă în bromură de etil, cum ar fi fost de așteptat.

Din cele arătate rezultă că în problema aluminelor nestoechiometrice reducătoare, așa cum arată datele din literatura de specialitate, încă nu s-a ajuns a se preciza în esență natura nestoechiometriei și a caracterului reducător.

În lucrarea de față am încercat să ne apropiem de fondul problemei urmînd un studiu al caracteristicilor electrice, variația acestora cu temperatura și presiunea de echilibru a oxigenului și un studiu de rezonanță electronică paramagnetică [30, 31].

Pentru a atrage atenția asupra prezenței atomilor de Al metalic sau a ionilor Al^+ sau Al^{2+} nu este suficientă o determinare a caracterului și tipului de semiconductibilitate. Este adevărat că o comportare de semiconductor *n* dovedește existența excesului de componentă metalică, dar aceasta nu îngăduie să se precizeze starea de valență a acestuia. De aceea, în rezolvarea problemei s-a urmărit și un studiu de rezonanță electronică paramagnetică, care s-a completat cu determinări de variație a conductibilității electrice izoterme în funcție de presiunea de echilibru a oxigenului [32]. Studiul a fost condus pe cîteva sorturi de alumine nestoechiometrice preparate de noi [33], urmînd în linii generale metoda indicată de Fr. Juillet și colaboratorii [11—13].

În abordarea problemei s-a plecat de la următoarele considerente: în alumina neagră, nestoechiometrică, principial pot fi prezenți atomi sau agregate de Al metalic, ioni monovalenți Al^+ sau ioni bivalenți Al^{2+}, care realizează faze de suboxizi. La un studiu de rezonanță electronică de spin, comportarea probelor va fi diferită, în funcție de prezența uneia sau a alteia dintre componentele arătate. Astfel, în alumină, substanță foarte slab paramagnetică [34] ($x_{18°} = 0{,}098.10^{-6}$ C.G.S.) dacă există incluziuni paramagnetice, va trebui să apară semnal de rezonanță. Dintre cele trei posibilități de incluziuni Al, Al^+ și Al^{2+}, cu structura electronică în starea fundamentală:

$$Al \quad 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^1 \qquad (1)$$
$$Al^+ \quad 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2 \qquad (2)$$
$$Al^{2+} \quad 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1 \qquad (3)$$

numai atomii de aluminiu (1) și ionii bivalenți (3) posedă cîte un electron neîmperechiat, și prin urmare ar putea constitui centrii paramagnetici. Ionii Al^+ nu prezintă importanță din acest punct de vedere.

Așadar, un studiu de rezonanță electronică de spin (RES) ar putea să confirme în cazul apariției de semnal fie prezența ionilor Al^{2+}, fie a atomilor sau aglomeratelor de Al metalic cu dimensiuni inferioare apariției fenomenului skin [35].

În continuare, pentru a hotărî în cazul că probele dau semnale RES cui se poate atribui acesta, s-a recurs la un studiu de variație izotermă a conductibilității electrice, în funcție de presiunea de echilibru a oxigenului [36].

Raționînd ca mai sus, principial, se poate considera că în alumina nestoechiometrică ar putea fi prezenți pentru satisfacerea neutralității electrice a cristalului, în urma deficitului de oxigen, fie atomi de Al, fie ioni Al^+ sau Al^{2+}.

Pentru ilustrare să notăm un atom excedentar de Al prin $AlO^{\cdots}$, un ion Al^+ prin $AlO^{\cdot\cdot}$, iar ionul de Al^{2+} prin $AlO^{\cdot}$. Numărul de puncte care însoțesc simbolul reprezintă numărul de electroni neparticipanți la legătură, electroni care aparțin în exclusivitate atomului sau ionului din care provin și care manifestă o comportare deosebită în cadrul cristalelor [37].

În atmosferă de oxigen, la o temperatură dată, între cristal și exterior se stabilește un echilibru de forma:

$$2\,AlO^{\cdots} + 3/2\,O_2 + 6\,e^- \rightleftharpoons Al_2O_3 \qquad (4)$$
$$2\,AlO^{\cdot\cdot} + O_2 + 4\,e^- \rightleftharpoons Al_2O_3 \qquad (5)$$
$$2\,AlO^{\cdot} + 1/2\,O_2 + 2\,e^- \rightleftharpoons Al_2O_3 \qquad (6)$$

Notînd:

$x_{AlO^{\cdots}}$ — concentrația atomilor de Al excedentar;

$x_{AlO^{\cdot\cdot}}$ — concentrația ionilor de aluminiu monovalent Al^+;

$x_{AlO^{\cdot}}$ — concentrația ionilor bivalenți Al^{2+};

x_{e^-} — concentrația de electroni;

P_{O_2} — presiunea de echilibru a oxigenului

și aplicînd legea acțiunii maselor, rezultă pentru cele trei echilibre:

$$K_1 = x^2_{AlO^{\cdot}} \cdot \cdot \cdot x^6_{e^-} P^{3\,2}_{O_2} \quad (7)$$

$$K_2 = x^2_{AlO^{\cdot}} \cdot \cdot x^4_{e^-} P_{O_2} \quad (8)$$

$$K_3 = x^2_{AlO^{\cdot}} \cdot x^2_{e^-} P_{O_2} \quad (9)$$

În valoarea constantelor K_1, K_2, K_3 este înglobată și concentrația Al_2O_3, care, fiind în preponderență, poate fi considerată constantă și nu afectează raționamentul în procesul analizat.

Din echilibrele arătate se observă că legarea oxigenului cu formare de Al_2O_3 este însoțită de fixarea electronilor cvasiliberi, ceea ce se traduce printr-o scădere a conductibilității electrice. Ținînd seama că conductibilitatea electrică a cristalului este proporțională cu concentrația de electroni liberi, rezultă că între conductibilitatea electrică σ și presiunea de echilibru a oxigenului P_{O_2} există relații diferite pentru cele trei cazuri de forma:

$$\sigma_1 = K'_1 P_{O_2}^{-\frac{1}{5{,}33}} \quad (10)$$

$$\sigma_2 = K'_2 P_{O_2}^{-\frac{1}{6}} \quad (11)$$

$$\sigma_3 = K'_3 P_{O_2}^{-\frac{1}{8}} \quad (12)$$

sau generalizînd:

$$\sigma = K P_{O_2}^{-\frac{1}{n}} \quad (13)$$

Rezultă că între conductibilitatea electrică și presiunea de echilibru a oxigenului există o variație inversă, caracterizată pentru fiecare caz în parte prin valoarea exponentului $\frac{1}{n}$.

Corelația devine mai evidentă prin logaritmare, obținîndu-se dreapta:

$$\log \sigma = \log K - \frac{1}{n} \log P_{O_2} \quad (14)$$

a cărei pantă se deduce grafic din datele experimentale, stabilindu-se astfel cărei ecuații îi corespunde procesul de echilibru. Prin urmare, există posibilitatea să se distingă valorile $\frac{1}{n}$ obținute experimental între Al sau Al^{2+} în completarea studiului RES.

Partea experimentală

A. *Determinarea dependenței conductibilității electrice cu temperatura și a tipului de semiconductibilitate pentru alumina nestoechiometrică*

Studiul a fost executat pe pulbere și pe pastile de alumină nestoechiometrică, utilizîndu-se aparatura redată în figura 1. Pastilele au fost comprimate la 7,5 tf/cm². Aparatura, din sticlă razotherm, este prevăzută cu o celulă de conductibilitate închisă etanș prin intermediul unui șlif cu arc. Pastila se prinde între electrozi de platină, și măsurarea rezistenței se face la un teraohmetru Tesla cu sensibilitate de 1—20%. Încălzirea se realizează într-un cuptor electric alimentat de la rețea prin intermediul unui autotransformator prevăzut cu stabilizator de tensiune. Citirea temperaturii s-a făcut cu un termocuplu Pt-Pt/Rh. Presiunea de echilibru din celula de conductibilitate s-a măsurat cu un manometru de tip Pirani. Întreaga instalație este racordată, prin intermediul unui robinet cu trei căi, după nevoie, la agregatul de pompe sau la butelia de oxigen, hidrogen sau aer. Oricare ar fi sensul de reglare, la evacuare sau acces, aerul sau gazul introdus trece printr-o serie de capcane răcite cu eutectic $CO_{2(s)}$–acetonă.

Din determinările efectuate în vid (10^{-3} mm col. Hg) și curent discontinuu de hidrogen s-au obținut rezultatele redate în figura 2, în coordonate $\log\sigma - 1/T$.

Plasarea curbei de variație a conductibilității electrice în atmosferă de H_2 la valori superioare celor în vid dovedește [33] că probele prezintă un slab caracter de semiconductor *n*. Din panta dreptei $\log \sigma - 1/T$, energia de activare pentru procesul de conductibilitate electrică [34] este de 0,499 eV (11,47 kcal/mol) în vid și 0,517 eV (11,88 kcal/mol) în atmosferă de hidrogen.

Toate acestea confirmă caracterul de semiconductor *n* al probelor studiate și deci existența componentei metalice excedentare.

În continuare s-au cercetat proprietățile magnetice ale probelor, urmînd un studiu de rezonanță electronică paramagnetică.

B. *Înregistrarea spectrului de rezonanță electronică de spin pentru alumină și alumină nestoechiometrică*

Prima încercare a fost de a vedea dacă alumina și alumina nestoechiometrică dau semnal RES. În acest sens s-au executat înregistrări pentru următoarele eșantioane:

1) alumină hidratată amorfă, din care prin calcinare în vid s-a obținut alumina nestoechiometrică;

2) alumină cristalizată α, obținută prin calcinarea aluminei de la punctul 1) timp de două ore la 900°C;

3) alumină nestoechiometrică neagră;

4) alumină nestoechiometrică cenușie, cu un deficit de oxigen mai redus;

5) pulbere de Al metalic cu granulație sub 0,2 mm.

Măsurătorile au fost efectuate în cadrul laboratorului de rezonanță de la Universitatea « Babeș-Bolyai din Cluj cu instalația de producție japoneză tip JES-3B. S-a lucrat în condițiile de modulare de înaltă frecvență (100 kHz), cînd sensibilitatea instalației este de 2.10^{11} spini/gauss. Electromagnetul cu întrefier de 60 mm are diametrul polilor de 300 mm și omogenitatea cîmpului în volumul probei de 1.10^{-6}%. Instalația permite un baleiaj maxim al cîmpului magnetic de ± 300 gauss, într-un timp reglabil în cinci trepte, de la 5 min pînă la 2 ore. Măsurarea cîmpului a fost efectuată cu ajutorul rezonanței protonice. Partea de microunde lucrează în banda X (9 500 MHz), cu o cavitate dreptunghiulară TE_{102} tip reflex, avînd un factor de calitate $Q = 4\,135$. Frecvența de microunde a fost măsurată cu o cavitate etalonată la o precizie de $2 \cdot 10^{-5}$. Folosind detecția de fază au fost înregistrate deri-

vatele curbelor de absorbție. Cu același înregistrator a fost măsurată și temperatura în cavitate [40].

Înregistrările curbelor derivate pentru probele studiate sînt redate în figurile 3—7.

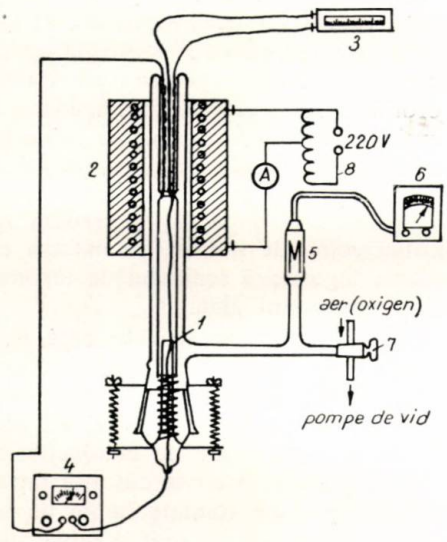


Fig. 1. Instalația de studiu al conductibilității electrice în funcție de presiunea oxigenului:

1 — aparatul de conductibilitate cu electrozi de platină; *2* — cuptor electric; *3* — termocuplu Pt—Pt/Rh; *4* — megohmetru Tesla; *5* — manometru Pirani (capul de măsurare); *6* — instrument de citire; *7* — robinet cu trei căi; *8* — autotransformator.

Pentru verificarea purității, înainte de a se trece la înregistrarea spectrelor de rezonanță paramagnetică s-a executat analiza spectroscopică pentru probele studiate, găsind că acestea prezintă un înalt grad de puritate, așa cum era și de așteptat după modul cum a fost condusă prepararea [41]. S-au găsit totuși ca impurități cantități infime de Mg și Si, iar Ti, Cu și Ba în urme.

Din înregistrările efectuate în întreg intervalul de lucru al aparatului (fig. 3) se constată că alumina hidratată amorfă și alumina cristalizată nu dau

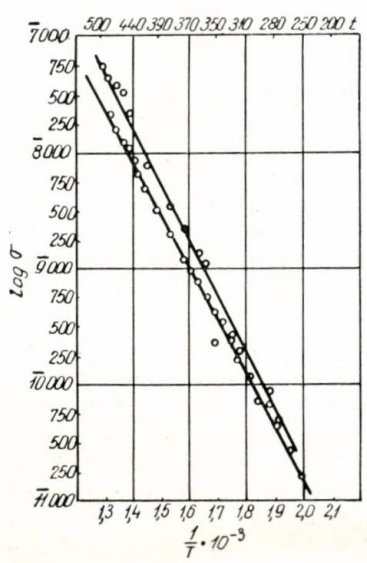


Fig. 2. Variația conductibilității electrice a $Al_2O_{2,98}$ în funcție de temperatură:

○ — în vacuum; ● — în hidrogen.

semnale, în timp ce probele de alumină nestoechiometrică (fig. 4 și 5) prezintă semnale RES. În figura 5 este redat spectrul RES pentru pulbere de Al metalic cu granulație sub 0,2 mm. Se observă că nu apare semnal datorită compensării spinilor prin efect skin. Pentru interpretări cantitative s-au reprodus spectrele RES pentru cele două probe de alumină, înregistrînd curbele derivate $\partial I/\partial H - H$ redate în figurile 6 și 7.

Discuția rezultatelor experimentale

Alumina hidratată amorfă și cea cristalină nu dau semnal RES; ușoara frîngere — foarte slabă, de altfel, de intensitate egală aproape cu a zgomotului — pe care o dă alumina amorfă (fig. 2, 3) dispare pentru

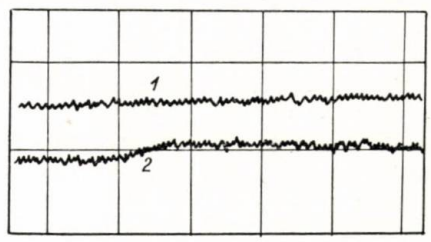


Fig. 3. Spectrul de absorbție RES pentru alumină cristalizată *1* și alumină hidratată amorfă *2*.

alumina cristalizată. Întrucît natura și cantitatea impurităților pe care le conține proba nu ar putea da semnal de rezonanță, se consideră [42] că aceasta s-ar putea atribui neomogenității cîmpului microcristalin al probei.

Proba neagră de alumină nestoechiometrică (fig. 6) a fost studiată la temperatura de 20°C, semnalul avînd forma lorentziană cu lățimea $\Delta H = 8{,}5$ gauss. Frecvența de rezonanță $f = 9\,121{,}3$ Mc/s, iar $H = 3\,243{,}55$ gauss. Numărul de spini calculați pe gram de probă este de $7{,}57 \cdot 10^{17}$, iar $g = 2{,}0099 \pm 0{,}001$. Proba de nuanță cenușie formează tot linie singulară, caracterizată prin următorii parametri: $f = 9\,118{,}3$ Mc/s; $H = 3\,243{,}55$ gauss; $\Delta H = 7{,}5$ gauss; $g = 2{,}0086 \pm 0{,}001$, temperatura de înregistrare de 17°C, iar numărul de spini de $2{,}33 \cdot 10^{17} g^{-1}$.

Factorul g izotrop diferă foarte puțin în ambele cazuri de valoarea teoretică ($g = 2{,}0023$) a spinului

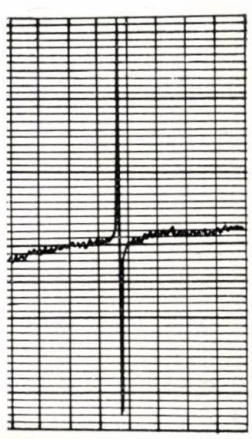


Fig. 4. Semnal RES pentru alumină nestoechiometrică, proba neagră.

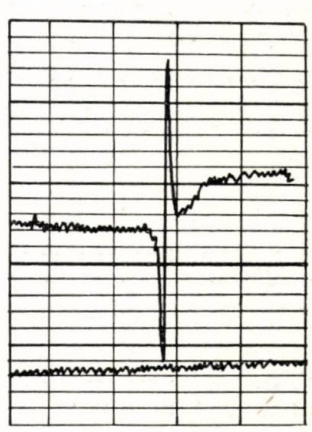


Fig. 5. Semnal RES pentru alumină nestoechiometrică, proba cenușie, și sus pentru pulbere de Al metalic ∅ = 0,2 mm.

pur și arată rolul esențial al magnetismului de spin (electron liber) și influența redusă a interacțiunii spin-orbital. Simplitatea curbei de absorbție derivate a spectrului arată că centrii paramagnetici nu interreacționează între ei și nici cu nuclee paramagnetice [43].

Așadar se dovedește că alumina nestoechiometrică conține centri paramagnetici care pot fi sau atomi

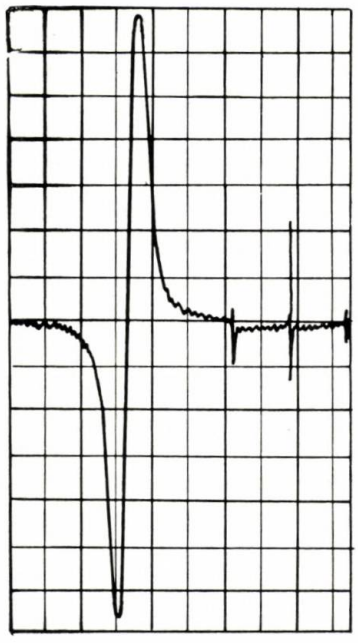


Fig. 6. Derivata I a liniei de absorbție pentru alumina nestoechiometrică neagră: $H = 3\,243{,}55$ gauss; $f = 9\,121{,}03$ Mc/s: $\Delta H = 8{,}5$ gauss.

de Al, sau ioni de Al^{2+}. Rămîne de văzut dacă din datele de rezonanță, din forma și lățimea curbei derivate de absorbție nu se poate alege una dintre cele două posibilități.

Cercetări RES executate pe metale foarte fin divizate, sub dimensiunile de apariție a fenomenului skin [44—46], precum și studiul transformărilor observate la iradierea cristalelor halogenurilor alcaline cu radiații γ și neutroni termici [10, 47—49] au

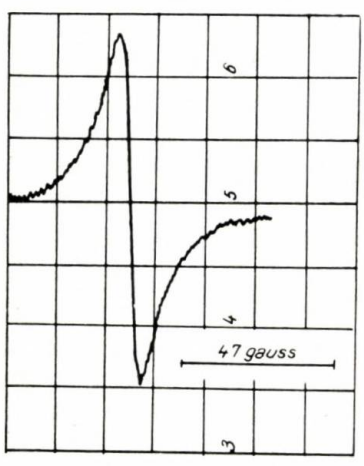


Fig. 7. Spectrul RES derivata I pentru alumină nestoechiometrică, proba cenușie: $H = 3\,243{,}55$ gauss; $f = 9\,118{,}3$ Mc/s; $\Delta H = 7{,}5$ gauss.

arătat că linia îngustă singulară care apare în spectru se datorește atomilor și aglomeratelor de metal fin dispersate în masa cristalelor de bază. Dependența formei liniei de doza iradierii [47—48] și evoluția în timpul tratamentului termic în aer au determinat pe R. Kaplan și P. I. Bray să atribuie linia de rezonanță centrilor F pentru probele de LiF iradiate cu doze inferioare lui 10^{18} neutroni termici/cm^2 și atomilor de Li metalic pentru cele iradiate cu doze de ordinul a 10^{20} neutroni/cm^2. Scăderea lățimii și a intensității liniei de absorbție observate în timpul tratamentului termic este pusă pe seama procesului de « coagulare » a atomilor de Li (Na etc.), care se acumulează ca impurități și creează agregate de dimensiuni coloidale și care, pe măsura creșterii în dimensiuni, îngustează semnalul de rezonanță ca rezultat al fenomenului skin.

Revenind asupra unor lucrări anterioare, R. Kaplan arată într-unul dintre articolele mai recente [48] că în cristalul de Li iradiat cu neutroni termici nu se poate atribui în exclusivitate liniei de absorbție înguste existența electronilor de conductibilitate în metalele fin dispersate. Aceasta datorită faptului că nu pentru toate probele studiate timpii de relaxare spin-spin T_2 și spin-rețea T_1 sînt identici, așa cum cere teoria [35, 37], iar pe de altă parte, că numai fracțiunea kT/E_F a electronilor de conductibilitate (pentru Li metalic $kT/E_F = 0{,}01$; în care E_F este energia nivelului Fermi) a metalului poate contribui la absorbția de rezonanță [48]. Aceasta se observă în cazul cînd cristalul iradiat rămîne intact și își păstrează caracteristicile reticulare. Situația se schimbă în cazul dozelor mai mari de 10^{20} neutroni termici/cm^2, în care proba devine microcristalină, și unde prezența aglomeratelor coloidale de Li metalic devine evidentă.

Studiul lui I. I. Antal și A. N. Goland [9], care urmărește influența dozei de iradiere cu neutroni termici asupra α-Al_2O_3, dovedește că și aluminele pot suferi transformări similare. Fără a face și un studiu de RES, autorii arată că prin iradiere proba devine neagră, iar prin calcinare în aer la 1 250—1 800°C își recapătă culoarea albă. Se stabilește că în timpul iradierii are loc o delocalizare a atomilor, plecînd din rețea perechi Al—O. Din raționamente legate de dimensiunile atomilor se consideră că are loc o migrare a Al în golurile octaedrice ale rețelei inițiale, fără a se face precizări asupra naturii acesteia. Prin analogie cu cele arătate, forma liniei derivate de absorbție a probelor studiate de noi ne face să considerăm că avem de-a face cu atomi de Al, sau agregate de dimensiuni reduse, fin dispersate în masa de alumină. Aceasta duce, de asemenea, la ipoteza că procesul de obținere prin calcinare termică în vid a aluminei nestoechiometrice este analog cu cel de iradiere cu raze γ sau neutroni termici, care produc efecte similare asupra înregistrărilor de rezonanță electronică paramagnetică. Un calcul estimativ, considerînd că numărul de spini din probă ($7{,}57 \cdot 10^{17}$ spini/g) corespunde la tot atîția atomi de Al, pentru deficitul de oxigen duce la valoarea de 0,02 atomi pentru un mol de Al_2O_3. Pentru probă ar rezulta formula: $Al_2O_{2{,}98}$, în foarte bună concordanță cu datele manganometrice [30].

Parametrii și forma liniei derivate de absorbție pentru cele două eșantioane de alumină nestoechiometrică, neagră și cenușie, par a dovedi că există o corelație între lățimea liniei, intensitatea și gradul de nestoechiometrie. Dacă nu există deosebire prea mare în ceea ce privește lățimea liniilor, $\Delta H = 7{,}5$, respectiv 8,5 gauss, înălțimea (intensitatea) semnalului variază simțitor. Aceasta este legată, după cum se știe, de numărul de particule paramagnetice și de interacțiunile dintre ele și cu rețeaua.

Concluzii asupra studiului RES

Din studiul de rezonanță electronică paramagnetică executat asupra aluminelor și a aluminelor nestoechiometrice prezentat se constată următoarele:

— Alumina hidratată, amorfă, precum și cea cristalină nu dau semnal de rezonanță. Aceasta este o dovadă că gradul de dezorganizare reticulară nu duce la apariția de proprietăți paramagnetice atîta timp cît nu apare defect de stoechiometrie.

— Alumina nestoechiometrică dă semnal RES, indicînd prezența centrilor paramagnetici. Aceștia, din studiul formei liniei derivate de absorbție, pot fi atribuiți fie atomilor de Al sau aglomeratelor de Al metalic, fie centrilor F, mai curînd decît prezenței ionilor Al^{2+}. Existența centrilor F este ea însăși o dovadă a nestoechiometriei.

— Se poate face o analogie între apariția defectelor de stoechiometrie prin iradiere cu radiații γ sau neutroni termici și calea de disociație termică a aluminei în vacuum.

— Prin calcule bazate pe numărul de spini se verifică datele referitoare la deficitul în oxigen, obținute pe cale analitică. Există o corelație directă între lățimea și intensitatea semnalului RES și abaterea de la stoechiometrie pentru aluminele cercetate.

C. *Cercetarea dependenței conductibilității electrice de presiunea de echilibru a oxigenului*

Studiul a fost executat pe pastile de alumină nestoechiometrice comprimate la 8,5 t/cm², iar aparatura utilizată este cea din figura 1. Domeniul de presiune în care s-a urmărit conductibilitatea electrică a fost cuprins între 1 și 10^{-3} mm col. Hg, limitele de indicare a manometrului Pirani. Măsurătorile de rezistență electrică au fost făcute la megohmetrul Tesla în domeniul de sensibilitate maximă a instrumentului (1—20%) și la intervale de 1—2 ore pentru stabilirea echilibrului. Din mai multe serii de determinări la temperaturi cuprinse între 350 și 400°C, în tabela 1 și figura 8 se redau valorile obținute pentru temperatura de 380°C.

Discuția rezultatelor experimentale

Din graficul dependenței $\log \sigma - \log P_{O_2}$ se observă două domenii de înclinare a pantei. Prima corespunde unui raport $1/n = 1/5$ și apare în domeniul de presiuni sub 10^{-2} mm col. Hg, iar a doua corespunde unui raport 1/3,1 cu o zonă de frîntură între cele două zone. Judecînd după panta primei porțiuni, variația $\log \sigma - \log P_{O_2}$ corespunde cu aproximație ecuației (10), care presupune prezența aluminiului metalic [36].

În ceea ce privește al doilea domeniu, înclinarea dreptei lasă să se întrevadă apariția unor procese

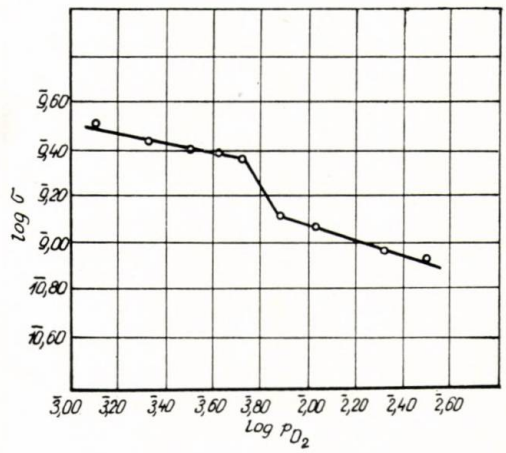


Fig. 8. Variația $\log \sigma - \log P_{O_2}$ pentru alumină nestoechiometrică la $t = 380°C$.

ale căror explicații încă nu am încercat să le găsim și care pot constitui obiectul de cercetare a unor studii ulterioare.

Este interesant de observat că frîngerea pantei are un aspect foarte asemănător celui găsit la variația $\log \sigma - 1/T$ pentru alumină nestoechiometrică pastilată, la adaos de aer [30]. Ținînd seama de faptul că la un adaos de aer (fig. 9, curba marcată cu cercuri semipline) frîngerea s-a observat cam în același domeniu de temperatură (360°C) ca și în diagrama $\log \sigma - \log P_{O_2}$, s-ar putea ca aceasta să corespundă temperaturii critice a izotermei compoziție-proprietate în sistemul analizat [51]. Pe de altă parte, schimbarea de pantă, fără îndoială, poate fi determinată și de alte cauze. Să ne oprim asupra uneia singure, relevată de P. Kopstad și P. B. Anderson [52] din studii gravimetrice asupra unor oxizi nestoechiometrici de Nb_2O_5 și confirmate de E. H. Grener, D. H. Whitmore și M. E. Fine [53] care, prin măsurători de conductibilitate electrică,

Tabela 1

VARIAȚIA CONDUCTIBILITĂȚII ELECTRICE CU PRESIUNEA OXIGENULUI PENTRU ALUMINĂ NESTOECHIOMETRICĂ LA TEMPERATURA DE 380°C

Nr. crt.	P_{O_2}, mm col. Hg	$\log P_{O_2}$	ρ Ω. cm. 10^8	$\log \rho$	$\log \sigma$
1	$1{,}26.10^{-3}$	$\bar{3}$,100	8,45	8,513	$\bar{9}$,487
2	$2{,}10.10^{-3}$	$\bar{3}$,322	3,52	8,547	$\bar{9}$,453
3	$3{,}20.10^{-3}$	$\bar{3}$,498	3,88	8,589	$\bar{9}$,411
4	$4{,}20.10^{-3}$	$\bar{3}$,623	4,05	8,607	$\bar{9}$,393
5	$5{,}25.10^{-3}$	$\bar{3}$,120	4,23	8,626	$\bar{9}$,374
6	$7{,}35.10^{-3}$	$\bar{3}$,866	1,50	8,875	$\bar{9}$,125
7	$1{,}05.10^{-2}$	$\bar{2}$,021	8,37	8,923	$\bar{9}$,077
8	$2{,}10.10^{-2}$	$\bar{2}$,322	10,60	9,025	$\bar{10}$,975
9	$3{,}15.10^{-2}$	$\bar{2}$,498	11,40	9,075	$\bar{10}$,943

găsesc relaţii diferite pentru diverse domenii de presiuni ale oxigenului. Autorii pun această comportare pe seama vacanţelor anionice care fixează un electron, respectiv doi, în funcţie de valoarea presiunii de echilibru a oxigenului. Pentru vacanţe ce localizează un singur electron (centrii F) dependenţa este proporţională cu $P_{O_2}^{-1/4}$, iar pentru cazul a doi electroni localizaţi (centrii F'), cu $P_{O_2}^{-1/6}$.

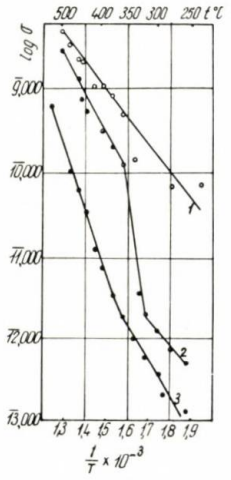


Fig. 9. Conductibilitatea electrică pentru pastile de alumină şi alumină nestoechiometrică:
○ — alumină nestoechiometrică în vid; ◑ — alumină nestoechiometrică, adaus de aer; ● — alumină în aer

Şi acest fel de a vedea problema confirmă că este vorba de o nestoechiometrie cu exces de metal, apariţia centrilor F şi F' confirmînd punctul de vedere menţionat. În sfîrşit, indiferent cui se va datora schimbarea de pantă observată în diferite domenii de presiune a oxigenului, ceea ce este cert este că atît panta 1:5 cît şi cea 1:3,1 dovedesc că este vorba de un echilibru care implică prezenţa Al metalic, şi nu a ionilor Al^+ sau Al^{2+}, care ar necesita pante cu înclinaţie mult mai mică (1:6, respectiv 1:8).

Concluzii

Din studiile prezentate se trag următoarele concluzii asupra nestoechiometriei aluminelor reducătoare:

Aluminele negre, nestoechiometrice, dau un spectru RES format din linii singulare de tip lorentzian.

Natura particulelor paramagnetice este legată de prezenţa atomilor de Al metalic sau aglomeratelor de dimensiuni sub apariţia fenomenului skin.

Nu trebuie neglijată şi eventuala posibilitate de existenţă a centrilor F sau F'.

Există o comportare foarte asemănătoare între alumina nestoechiometrică şi metalele fin dispersate sau halogenurile alcaline iradiate de neutroni termici sau raze γ, atît în ceea ce priveşte forma spectrului RES cît şi conductibilitatea electrică.

Din studiul relaţiilor de dependenţă $\log\sigma - \log P_{O_2}$, datele experimentale confirmă numai pe aceea care presupune prezenţa atomilor de Al metalic. Panta dreptei 1:5 găsită experimental este în bună concordanţă cu cea aşteptată teoretic (1:5,33). Prin urmare, în aluminele reducătoare nestoechiometrice studiate avem de-a face cu atomi de Al metalic dispersaţi în masa de alumină, şi nu cu faze de oxizi cu valenţă inferioară.

Bibliografie

1. Schottky, W. şi Wagner, C. În: Z. phys. Chem B. **11**, 1930, p. 163.
2. Emeleus, H. J. şi Anderson, I. S. Modern aspects of inorganic Chemistry N.Y. — London 1959, p. 118.
3. Fowler, R. H. şi Smithells, C. J. În: Proc. Roy. Soc. A. **160**, 1937, p. 37.
4. Lacher, I. R. În: Proc. Roy. Soc. A. **161**, 1937, p. 525.
5. Anderson, I. S. În: Proc. Roy. Soc. A. **185**, 1946, p. 69.
6. Rees, A. L. G. În: Trans. Faraday. Soc. **50**, 1954, p. 335.
7. De Boer, H. J. În: Electron Emission and absorbtion Phenomena Cambridge, 1935.
8. De Boer, J. H. şi Verwei, E. J. W. În: Proc. Phys. Soc. **49**. 1937, p. 59.
9. Antal, J. J. şi Goland, A. N. În: Phys. Rev. **112**, 1958, p. 103.
10. Kim, W. Y., Kaplan, R. şi Bray, J. S. În: Bull. Amer. Phys Soc. **4**, 1959, p. 261.
11. Juillet, Fr., Teichner, S. şi Prettre, M. În: C.R. **248**, nr. 4, 1959, p. 555.
12. Juillet, Fr. şi Prettre, M. În: C.R. **249**, nr. 15, 1959, p. 1 356,
13. Juillet, Fr., Teichner, S. şi Arghiropulos, B. În: Bull. Soc. Chem. France **10** 1959, p., 1 491.
14. Juillet, Fr. şi Teichner, S. În: Bull. Soc. Chim. France, 7, 1961, p. 1 261.
15. Juillet, Fr., Teichner, S. În: Bull. Soc. Chim. France **10**, 1961, p. 1 703.
16. Hegedüs, A. I. şi Kürtty, I. În: J. Prakt. Chem. **4**, 1961, p. 113.
17. * * * Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, **8** Teil, B 35, 1933 p. 4.
18. Pionchon, M. În: C.R. **197**, 1893, p. 328.
19. Gastingen, E. În: Fr. **1**, 114, 628, apr. 16, 1956, citat după C.A., **53**, 1959, 16492 *e*.
20. Mettre, M. În: Met. Soc. Conf. **6**, 1959, p. 1 065.
21. Abrest, Kohn. În: C.R. **141**, 1905, p. 325; Abrest, Kohn. În: Bull. Soc. Chem. France, **33**, p. 121.
22. Ogurtsova, N. şi Podmoskenski. În: Optika i spektroskopiia **4**, 1959, p. 540.
23. Goodlet, W. W. şi Funes, K. K. În: Nature **183**, 1959, p. 243.
24. Ingram, M. G. În: J. Chem. phys., **32**, 1960, p. 1 366.
25. Yanagida, K. În: Bull. Soc. Chem. Japan **23**, 1950, p. 589, citat după C.A. **48**, 1954, 3 652*b*.
26. Yamaguki, K. şi Yanagida, H. În: Bull. Soc. Chem. Japan. **32**, 1959, p. 1 264.
27. Faivre, R. În: C.R. **248**, 1959, p. 2 011.
28. Faivre, R. şi Michel, A. În: C.R. **208**, 1939, p. 1 008.
29. Faivre, R. În: C.R. **210**, 1940, p. 398.
30. Literat, L. În: Studiu fizico-chimic asupra unor alumine reducătoare nestoechiometrice. Teză de dizertaţie, 1964.
31. Literat, L. În: Buletinul ştiinţific al Institutului politehnic — Cluj, 7, 1964, p. 87.
32. Literat, L. În: Buletinul ştiinţific al Institutului politehnic — Cluj, 5, 1962, p. 81.
33. Literat, L. Studii de rezonanţă electronică paramagnetică şi de variaţie izotermă a conductibilităţii electrice cu presiune de oxigen asupra unor alumine reducătoare nestoechiometrice. Lucrare prezentată la Sesiunea ştiinţifică jubiliară a Centenarului Universităţii Bucureşti, 1963.
34. * * * Handbook of Chemistry and physics, p. 2 647, Chem. Rubber publ., Cleveland-Ohio, 1960.
35. Inghram, D. Elektronîi paramagnitîh v svobodnîh radikalah. În: Izd. innostronoi literaturî, Moskva, 1961.
36. Hauffe, K. Reakţii v tverdîh delah i na ih poverhnosti. În: Izd. innostranoi literaturî, Moskva, 1962.
37. Bliumenfeld, L. A., Voevodski, V. V. şi Semenov, A. G. Primenenie elektronovo paramagnitovo rezonansa v himii. În: Sibirskovo otdelenia AN SSSR, Novosibirsk, 1962.
38. Hekelsberg, L., Bailey, C. C. şi Clark, A. În: J. Am. Chem. Soc. 77, 1955, p. 1 313.
39. Joffe, A. F. Poluprovodniki v sovremenoi fizike. Moskva-Leningrad, 1954.
40. Ursu, I., Bodi, A. şi Popescu, D. Unele aspecte ale RES la sistemul Pt-C. În: Comunicările Acad. R.P.R. **13**, nr. 9, 1963, p. 793.
41. Literat, L. În: Bul. şt. I.P.C. nr. 7, 1964, p. 95.
42. Patkerşkaia, V. I., Kazanki, V. B. şi Voevodskii, V. V. Travaux du II-ème Congrès International de Catalyse, Paris, 1960, p. 2 121.
43. Kazanski, V. B. şi Pecernskaia, Iu. I. În: Kin. i kataliz **2**, 1961, p. 454.
44. Altşuler, S. A., Kurenev, Ia. V. şi Sahalov, S. G. În: Dokladî Akad. Nauk SSSR, **84**, 1952, p. 104, 677.
45. Feher, G. şi Kip, F. În: Phys. Rev. **98**, 1955, p. 337.
46. Kim, Y. V., Kaplan, R. şi Bray, P. I. În: Bull. Am. Phys. Soc. **3**, 1954, p. 178.
47. Kim, Y. V., Kaplan, R. şi Bray, P. I. În: Phys. Rev. **117**, 1960, p. 740.
48. Kaplan, R. şi Bray, I. P. În: Phys. Rev. **129**, 1963, p. 1 919.
49. O'Keefe, R. şi Bray, P. I. În: Phys. Rev. Letters, **1**, 1959, p. 453.
50. Bray, P. I. şi O'Keefe, R. În: Phys. Rev. Letters, **2**, 1959, p. 64.
51. Rees, A. L. G. Chemistry of the defect solid state London, 1954.
52. Kopstad, P. şi Anderson, P. B. În: J. Phys. Chem. Solids, **21**, nr. 3–4, 1961, p. 280.
53. Greener, E. H., Whitmore, D. H. şi Fine, M. E. În: Chem. Phys. **34**, 1961, p. 1 017.

S. Ghips

UNELE ASPECTE ALE EFICACITĂŢII ECONOMICE A CERCETĂRII TEHNICO-ŞTIINŢIFICE ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ

Dezvoltarea forţelor de producţie şi deci dezvoltarea societăţii este strîns legată în epoca noastră de progresul tehnico-ştiinţific, de folosirea multilaterală a realizărilor ştiinţei. Aceasta devine din ce în ce mai mult o forţă de producţie, iar producţia — o aplicare tehnologică a ştiinţei moderne.

Economia socialistă în special necesită introducerea în producţie a celor mai noi descoperiri ale ştiinţei, ceea ce se realizează printr-o colaborare strînsă între cercetare şi producţie. Aceasta are ca efect întărirea rolului ştiinţei în rezolvarea problemelor producţiei. Folosirea în producţie a rezultatelor cercetării ştiinţifice trebuie, însă, analizată în raport cu condiţiile economice în care are loc această folosire. Introducerea tehnicii noi, adică aplicarea ansamblului de măsuri tehnico-ştiinţifice, care duce la creşterea productivităţii muncii, la îmbunătăţirea calităţii produselor, la reducerea preţului de cost, se face ţinînd seama în primul rînd de eficienţa ei economică şi de măsura în care exercită o influenţă asupra creşterii nivelului de trai material şi cultural al societăţii.

Pe de o parte, economia, prin problemele concrete pe care le pune ştiinţei, contribuie la dezvoltarea acesteia, iar pe de altă parte progresul ştiinţific găseşte condiţii reale de aplicare în producţie numai atunci cînd există condiţii economice pentru introducerea lui.

În prezent, o problemă tehnico-ştiinţifică poate avea mai multe soluţii, dintre care trebuie aleasă pentru producţie aceea care din punct de vedere economic este cea mai eficace (sau cea mai avantajoasă în condiţiile locale). Alegerea se face prin compararea variantelor posibile, ţinînd seama de existenţa în ţară a materiilor prime şi valorificarea lor superioară, reducerea la minimum a importului, posibilităţile de export al produselor, utilizarea subproduselor, consumul de energie, costul şi posibilităţile de executare a instalaţiilor.

Aplicarea în producţie a ştiinţei se face prin intermediul cercetării tehnico-ştiinţifice. Pe plan mondial, se cheltuiesc sume mari pentru cercetarea tehnologică, iar aplicarea acesteia a dus la realizările industriale cele mai importante, ca introducerea materialelor plastice, cauciucului şi fibrelor sintetice, la avîntul metalurgiei metalelor rare şi ultrapure etc., marile întreprinderi realizînd în prezent 30—50% din venituri de pe urma unor produse care acum 15 ani nu erau cunoscute decît în laborator. În ţările industriale, cheltuielile pentru cercetări în domeniul chimiei depăşesc valorile medii ale cheltuielilor de cercetare pe întreaga industrie. Astfel se citează că cheltuielile de cercetare în industria chimică reprezintă următoarele procente din valoarea anuală a producţiei globale a industriei chimice: Franţa 3%, R.F.G. 3,5%, Anglia 4,0%, Belgia 2,5%. Pentru unele firme acest procent este şi mai mare, de exemplu Chemische Werke Hülls cheltuieşte 5%, BASF 4,4%, Hoechst 4,5%, Farbenfabriken Bayer 4,5%. Cheltuielile de cercetare în domeniul coloranţilor, materialelor plastice, auxiliarilor pentru textile, celuloză şi hîrtie depăşesc de peste două ori valorile medii pentru industria chimică, iar în domeniul medicamentelor de peste trei ori.

Cheltuirea de sume atît de mari pentru cercetare conduce instituţiile şi întreprinderile industriale la încercarea de a urmări atent eficienţa economică a cheltuielilor efectuate.

Metode de calcul al eficienţei economice a cercetărilor

Această urmărire se face prin calcule de eficienţă economică bazate pe cîteva criterii, concretizate prin relaţii matematice. În anii care au urmat celui de-al doilea război mondial, s-au elaborat multe formule privind evaluarea productivităţii cercetării; toate acestea încearcă să compare beneficiul sau valoarea obţinută de pe urma cercetării respective cu costul realizării obiectului cercetării. Se citează pentru documentare cîteva exemple de calcul anticipat al eficienţei cercetării la unele întreprinderi industriale sau laboratoare mari de cercetări din străinătate *. Astfel, firma Olin Mathieson S.U.A. consideră economică o cercetare care aduce un cîştig de cel puţin trei ori mai mare decît costul cercetării (adică indicele de profit estimat, corectat prin înmulţire cu riscul, trebuie să fie de cel puţin trei ori mai mare decît costul cercetării):

$$\text{Eficienţa cercetării} = \frac{IR \times \text{probabilitatea succesului}}{\text{costul estimat al cercetării}}$$

în care *IR* (Index of return) (indicele de profit) reprezintă valoarea economiilor rezultate prin aplicarea procedeului pe timp de un an, sau 3% din valoarea vînzărilor anuale a produselor noi timp de 5 ani, sau 2% din valoarea vînzărilor anuale a produselor îmbunătăţite timp de 2 ani.

O altă firmă, Alcolac Chemical, S.U.A., care întreprinde numai cercetări pentru modificarea de procedee, pentru îmbunătăţirea unor produse lansate pe piaţă sau pentru lărgirea sortimentelor, consideră o cercetare acceptabilă numai dacă raportul dintre profit şi total costuri este egal cu doi:

$$\text{Indice de eficienţă} = \frac{R_c \times R_t \times (P - C) \times V \times L}{\text{Total costuri}}$$

în care:

R_c este probabilitatea de realizare comercială (variază de la 0,1 la 1);
R_t — probabilitatea de realizare tehnică (variază de la 0,1 la 1);
P — preţul produsului, dolari/livră;
C — costurile de fabricaţie şi comercializare a produsului, dolari/livră;
V — volumul vînzărilor, livre/an;
L — viaţa comercială a produsului, ani.

Total costuri include cheltuielile de cercetare, proiectare, instalaţie, reclamă, capital de exploatare.

* Extrase din articolul «Winds of Change in Industrial Chemical Research», D. M. Kiefer, C & E.N., 23 mart. 1964, p. 88—107.

Formula lui « Abbott Laboratories », S.U.A., indică suma maximă ce poate fi cheltuită pentru ca o cercetare să fie avantajoasă:

$$MEJ = R_c \times R_t \left[\frac{I_1}{1+r} + \frac{I_2}{(1+r)^2} + \ldots + \frac{I_n}{(1+r)^n} \right]$$

în care:

MEJ (maximum expenditure justified) este cheltuiala maximă justificată, dolari;
R_c — probabilitatea de realizare comercială (risc comercial);
R_t — probabilitatea de realizare tehnică (risc tehnic);
r — rata profitului dorit de pe urma cheltuielilor pentru cercetare și dezvoltare;
n — viața comercială a produsului sau a rezultatului îmbunătățirii unui procedeu, ani;
I_1 — venitul net sau economiile de costuri estimate în primul an, dolari;
I_2 — venitul net sau economiile de costuri estimate în al doilea an, dolari;
I_n — venitul net sau economiile de costuri estimate în al n-lea an, dolari.

Pentru stabilirea anticipată a priorității unor teme de cercetare față de altele în ceea ce privește eficiența economică, se mai indică formula:

$$\text{Eficiența economică} = \frac{MEJ}{\text{Total costuri de cercetare și dezvoltare (scontate)}}$$

Conform indicațiilor date de « National Science Foundation », S.U.A., noțiunea « cercetare și dezvoltare » cuprinde lucrările de cercetare fundamentală și aplicată în știință și inginerie, precum și proiectarea și elaborarea de prototipuri și procedee.

Cu toate că formulele menționate sînt valabile pentru țările capitaliste, în care riscurile tehnice, dar mai ales cele comerciale sînt de luat în considerație, totuși ele ar putea fi folosite și de institutele noastre de cercetări și proiectări, ținîndu-se seama că în cadrul economiei socialiste riscul comercial este mult redus.

Fonduri acordate pentru cercetări în unele ramuri industriale

În țara noastră, partidul și guvernul acordă o importanță deosebită dezvoltării cercetărilor tehnico-științifice prin înzestrarea continuă a institutelor și laboratoarelor uzinale cu aparate și instalații moderne de experimentare, acordarea de fonduri din ce în ce mai mari pentru cercetări, trimiterea de personal tehnic în străinătate pentru specializări și schimb de experiență, dotarea centrelor de documentare, a institutelor și a întreprinderilor cu material documentar la zi etc.

Din datele ce urmează se poate observa dinamica creșterii fondurilor alocate pentru scopurile arătate în unele ramuri industriale (tabela 1).

Tabela 1

VARIAȚIA PROCENTUALĂ A SUMELOR ALOCATE PENTRU CERCETĂRI LA UNELE MINISTERE

Ministerul	1959	1960	1961	1962	1963	1964
Industriei Metalurgice și Industriei Construcțiilor de Mașini*	100	109	96,5	110	127	160
Industriei Petrolului și Chimiei	100	102	118	149	174	197
Industriei Ușoare și și Industriei Alimentare*	100	107	134	165	187	198
Transporturilor și Telecomunicațiilor	100	183	250	280	330	331
Minelor și Energiei Electrice	—	—	100	134	194	263

* La aceste ministere, pentru perioada după despărțirea lor, fondurile au fost însumate.

Dezvoltarea deosebită pe care a luat-o industria chimică pe plan mondial, crearea de noi ramuri ale acestei industrii (materiale plastice, fibre chimice, detergenți, coloranți, medicamente etc.), necesitatea valorificării superioare a materiilor prime existente în țară impun intensificarea cercetărilor în domenii variate ale chimiei. Prin specificul lor — număr mare de produse, condiții variate de lucru — cercetările în chimie absorb fonduri mult mai mari decît în celelalte ramuri industriale. Astfel, în anul 1964, considerîndu-se fondurile acordate industriei chimice egale cu 100,

industria metalurgică și construcții de mașini a primit 46,
industria ușoară și alimentară 31,
transporturile și telecomunicațiile 14,
industria minieră și energia electrică 49.

Sumele cheltuite în anul 1963 pentru cercetări în laboratoare și instalații experimentale la institutele și uzinele chimice din țara noastră reprezintă 1,3% din întreaga valoare a producției chimice.

Alocarea și cheltuirea unor fonduri din ce în ce mai mari pentru cercetări în industria chimică impun o analiză aprofundată a eficienței acestor cheltuieli.

Problema eficienței poate fi privită sub diferite aspecte, și anume aportul valoric de producție, reducerea sau eliminarea importului, crearea posibilității de export, valorificarea superioară a materiei prime existente, îmbunătățirea calității, economisirea de materiale, crearea de produse noi destinate ridicării nivelului de trai al populației.

Calculul eficienței economice a cercetărilor în industria chimică

În metodologia de calcul anticipat al eficienței economice a cercetărilor tehnico-științifice, elaborată în cadrul ministerului, se ține seama de o serie de factori privind prețurile în exterior și interior, consumul mediu anual în economia națională și la export etc., eficiența fiind exprimată în final prin raportul cheltuielilor de cercetare la 1 000 lei producție-marfă, în cazul produselor noi, sau la 1 000 lei economie anuală, în cazul reducerii prețului de cost prin îmbunătățirea procedeului, mărirea producției etc.

O formă cifrică simplă de apreciere a eficienței economice a cercetărilor rezolvate și aplicate se poate obține din raportul dintre valoarea produsului obținut într-o anumită perioadă — ca urmare a cercetării — și costul cercetării respective, ceea ce reprezintă aportul valoric al unui leu cheltuit pentru cercetare.

De exemplu, ca urmare a cercetărilor în industria chimică, pentru unele produse studiate s-a obținut aportul pe 1 leu cheltuieli de cercetare redat în tabela 2.

În exemplele arătate s-a calculat eficiența cercetărilor la unele produse sau grupe omogene de produse. Din aceste date rezultă că eficiența variază în limite largi, în funcție de volumul valoric al producției și durata — și deci costul — cercetării.

Utilizarea formulei adoptate pe institute și pe ansamblul industriei chimice, adică raportarea valorii producției chimice obținute din cercetare pe o anumită perioadă la suma cheltuită pentru cercetări în aceeași perioadă, dă o cifră care nu indică complet realitatea, deoarece cheltuielile pentru cercetarea produselor realizate în perioada respectivă s-au făcut, de obicei, în anii anteriori acesteia și deci nu există o corelare riguroasă a cifrelor. Cu cît perioada luată în considerație este mai lungă cu atît și indicele obținut se apropie de realitate, deoarece se înglobează în calcul valorificarea unui număr de cercetări efectuate și în perioada respectivă. Dacă se face abstracție de diversitatea problemelor și de faptul menționat anterior că cercetările efectuate într-o anumită perioadă se valorifică mai tîrziu, eroarea fiind mai mică pentru o perioadă mai lungă — de cîțiva ani —, se poate arăta eficiența cercetărilor pe institute și pe ansamblul industriei chimice.

Astfel, în perioada 1959—1963, pentru 1 leu cheltuit pentru cercetare s-a realizat ca urmare a cercetărilor o producție de 28 lei la ICCF, de 10 lei la ICECHIM, de 24,5 lei la IPCFS, de 57 lei pe ansamblul industriei de lacuri, iar pe ansamblul industriei chimice de 17,4 lei.

Eficiența apare redusă pe ansamblul industriei chimice și pe ansamblul fiecărui institut; defalcînd, însă, pe secții, se poate observa că, acolo unde cercetarea a dus la realizarea produsului în industrie, eficiența este mai mare (de exemplu la ICECHIM la coloranți 80 lei/1 leu, la detergenți 300 lei/1 leu, la Tîrnăveni la PVC 95 lei/1 leu, la ICCF la vitamina B_{12} 75 lei/1 leu), iar eficiența redusă pe total institut se datorește înglobării în calcul a cheltuielilor de cercetare care nu au dus încă la realizări industriale, ca, de exemplu, la ICECHIM cercetările pentru polipropilenă, îngrășăminte complexe, acid fosforic etc., sau care au dus deocamdată numai la realizări semiindustriale. Este posibil ca în viitor la aplicarea acestor cercetări și eficiența lor să devină apreciabilă și să schimbe cu totul aspectul eficienței institutului.

Tabela 2

Unitate de cercetare	Produsul studiat	Aplicat la	Perioada de producție	Aportul pentru 1 leu cheltuieli cercetare, lei
ICECHIM — Institutul de cercetări chimice	Policlorură de vinil	Combinatul chimic—Tîrnăveni	1959—1963	95
	Poliacetat de vinil	Uzinele chimice—Rîşnov	1960—1964	21
	Detergenţi alchilarilsulfonici	Uzina de detergenţi—Ploieşti	1959—1963	300
	Coloranţi organici	Uzinele «Colorom» Codlea şi «Getica» Bucureşti	1959—1963	80
ICCF — Institutul de cercetări chimico-farmaceutice	Vitamină B_{12}	Fabrica de antibiotice—Iaşi	1962—1963	75
	Morfină	Terapia—Cluj	1959—1963	64
	Cloramfenicol	Terapia—Cluj	1959—1963	56
Institutul de cercetări CHIMIGAZ	Polimetacrilat de metil (stiplex)	Fabrica „Carbosin"—Copşa Mică	1959—1963	22
IPCFS — Institutul de studii-experimentări-proiectare pentru celuloză, hîrtie, fibre artificiale şi valorificarea stufului	Îmbunătăţirea calităţii pastei mecanice folosite la fabricarea hîrtiei de ziar	Fabricile de hîrtie—Buşteni şi „Steaua roşie"—Bacău	1959—1963	107
	Obţinerea de hîrtii speciale destinate înnobilării PAL-PFL		1963—1964	21
Laboratorul central de lacuri şi cerneluri	Vopsele rezistente la agenţi chimici pe bază de copolimeri clorură-acetat de vinil	Fabricile de lacuri	1962—1964	25
	Vopsele pe bază de emulsie de poliacetat de vinil	Fabricile de lacuri	1959—1963	80
Uzinele de produse sodice—Ocna-Mureş	Ridicarea productivităţii coloanelor de carbonatare	Uzinele de produse sodice—Ocna-Mureş	1963	392
Combinatul chimic—Tîrnăveni	Transformarea secţiei de acid sulfuric cu turnuri de mare productivitate	Combinatul chimic—Tîrnăveni	1963	36

Un alt fapt care trebuie luat în consideraţie este că în ţara noastră, unde cercetările tehnologice în institute au început după anul 1948 şi au trecut întîi printr-o perioadă de tatonări, cheltuielile pentru cercetare au devenit treptat mai eficiente şi indicii de eficienţă obţinuţi sînt mai reali pentru ultimii ani decît pentru perioade anterioare mai lungi. Astfel, ca urmare a alegerii unor teme mai strîns legate de necesităţile industriei, a creşterii numărului de probleme rezolvate aplicate pe scară industrială, a îmbunătăţirii muncii de cercetare, eficienţa cercetărilor a crescut în perioada 1959—1963 la ICECHIM de patru ori în comparaţie cu perioada 1950—1958, iar la ICCF de două ori faţă de perioada 1954—1958. La Laboratorul central de cercetări pentru lacuri şi cerneluri eficienţa cercetării a crescut de la 45,3 lei producţie pentru 1 leu cercetare în 1959 la 70 lei/1 leu în 1963, adică de $\sim$ 1,5 ori.

Dacă aplicăm pentru comparaţie la cercetările rezolvate şi aplicate în ţara noastră una dintre formulele cele mai utilizate în ţările capitaliste, de exemplu cea menţionată la firma Olin Mathieson:

$$\text{eficienţa cercetării} = \frac{IR \times \text{risc}}{\text{cost cercetare}} \geqslant 3,$$

obţinem următoarele date:

la detergenţi AAS eficienţa = 9,4,

deci de trei ori ai mare decît cea indicată prin formula Olin Mathieson;

la PVC Tîrnăveni eficienţa = 3,

adică egală cu cea indicată prin formulă;

la coloranţi organici eficienţa = 2,2,

adică ceva mai puţin decît cea indicată prin formulă.

Deci, din compararea acestor date calculate pe baza formulei Olin Mathieson cu eficienţa calculată pe criteriul aportului de producţie pentru 1 leu cheltuit pentru cercetări (detergenţi AAS 300 lei/1 leu, PVC 95 lei/1 leu, coloranţi 80 lei/ 1 leu din tabela 2) rezultă că o cercetare este rentabilă, după criteriul folosit de firmele mari americane, dacă printr-un leu cheltuit pentru cercetare se realizează o producţie (calculată pe 5 ani) de aproximativ 100 lei. A doua concluzie a comparaţiei este că numeroase cercetări aplicate în industria noastră chimică nu corespund acestei condiţii.

Eficacitatea economică a cercetării însă poate fi exprimată şi de economiile realizate prin evitarea cumpărării unei licenţe din străinătate. În acest caz se consideră ca indice de eficienţă raportul dintre costul cercetărilor şi costul eventual al licenţei, care trebuie să fie mai mic decît 1. În general, costul unei licenţe variază, în raport cu importanţa şi noutatea produsului, amploarea instalaţiei, între 2 şi 5% din valoarea producţiei pe 3 ani. De exemplu, licenţa pentru polietilenă de presiune înaltă se ridică la aproximativ 2,3% din valoarea producţiei pe 3 ani, cea pentru polistiren la mai puţin de 2%.

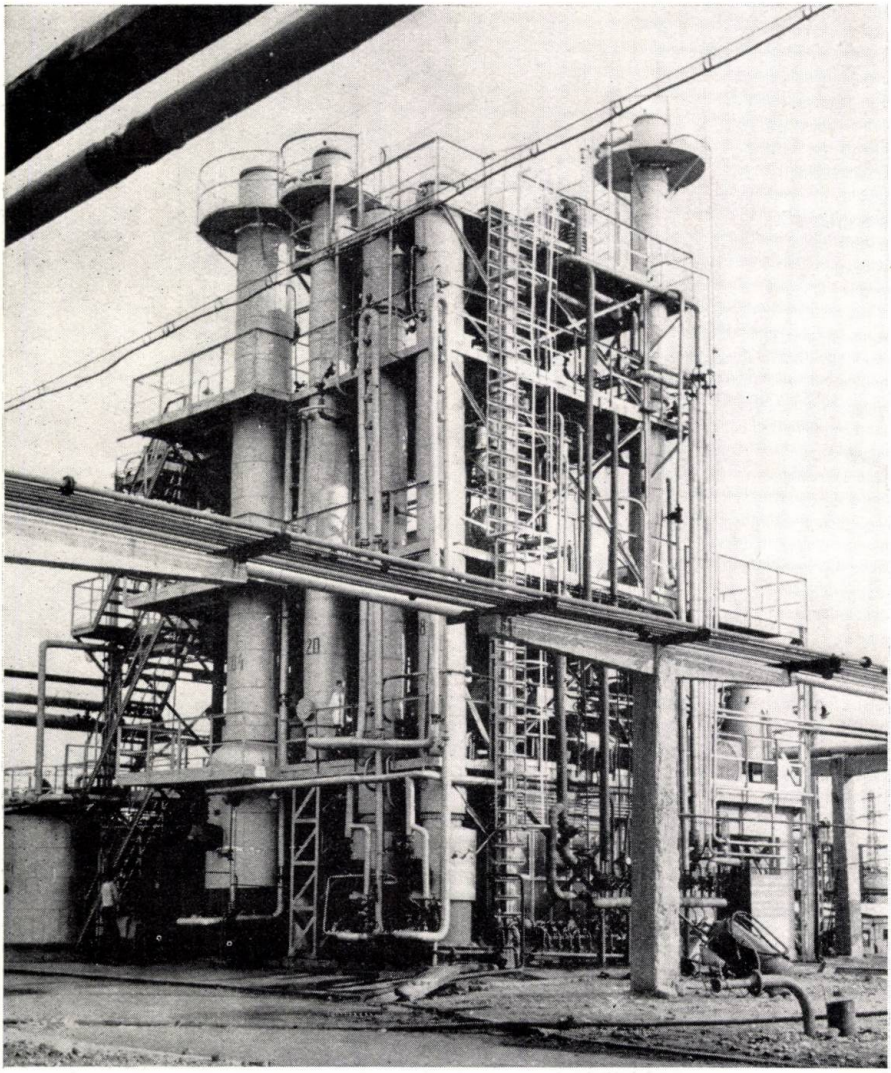
Dacă aplicăm acest criteriu la unele produse cercetate şi realizate industrial ca urmare a cercetărilor, reiese, că, de exemplu, la detergenţii AAS raportul dintre costul cercetării şi costul unei eventuale licenţe, calculată la procentul cel mai mic (2%), este 0,145, deci foarte avantajos. Chiar şi la PVC fabricat la Tîrnăveni, unde a fost luată în consideraţie instalaţia semiindustrială, dezavantajoasă ca volum de producţie, raportul este încă circa 0,7. Pentru poliacetatul de vinil, costul cercetării noastre cuprinde şi cercetarea obţinerii acetilenei prin cracarea metanului în arc electric şi a acetatului de vinil din acetilenă; costul cercetării reprezintă 5% din valoarea producţiei pe 3 ani — calculată la instalaţia semiindustrială de la Rîşnov —, ceea ce este încă comparabil cu procentul maxim (5%) pentru licenţă arătat anterior, licenţă care în fond ar cuprinde trei tehnologii.

Ca rezultat al cercetărilor efectuate în institutele şi laboratoarele uzinale chimice din ţară, s-au realizat instalaţii industriale îndeosebi pentru producţia de mic tonaj şi în ramurile în care nu se puteau obţine tehnologii şi instalaţii din import. De exemplu, industria chimică produce în prezent peste 400 de tipuri de lacuri, vopsele şi cerneluri pe bază de răşini sintetice (produse şi acestea pe baza cercetărilor din institute), 600 de reactivi chimici, 300 de sortimente de coloranţi, 10 sortimente produse fitofarmaceutice, 6 sortimente tananţi, 2 sortimente detergenţi.

Însumînd valoarea produselor fabricate pe baza cercetărilor efectuate în institute şi laboratoare uzinale rezultă că această valoare a crescut din 1959 pînă în 1963 de 2,8 ori. Această valoare reprezintă pentru perioada 1959—1963 22,9% din întreaga valoare a producţiei finite obţinută de industria chimică, iar pentru 1964 circa 24% (inclusiv sectorul celuloză-hîrtie). Aceasta reprezintă deci în 1964 o netă îmbunătăţire faţă de perioada 1959—1963.

Analizînd pe institute şi laboratoare uzinale, situaţia se prezintă astfel:

Ca urmare a cercetărilor efectuate la ICECHIM, în perioada 1950—1963 s-au elaborat procese tehnologice pentru circa 100 de produse, care au fost aplicate pe scară industrială, obţinîndu-se pentru perioada 1959—1963 o valoare a producţiei care reprezintă circa 20% din valoarea producţiei realizate în această perioadă din cercetări în întreaga industrie chimică. Separat s-au realizat în această perioadă peste 14 mil. lei economii la materii prime şi cheltuieli de producţie, iar prin



Instalaţia de detergenţi de la Uzina PETROCHIM, Ploieşti.

reducerea de import şi prin export de produse peste 300 mil. lei.

Pe lîngă cercetările privind materiale plastice, coloranţi, detergenţi, îngrăşăminte, produse fitofarmaceutice, institutul şi-a concentrat efortul şi asupra obţinerii substanţelor pure pentru industria de semiconductoare, elaborîndu-se tehnologii pentru germaniu, indiu şi siliciu. Pe baza acestor tehnologii, s-au realizat instalaţii productive care pot acoperi necesarul economiei naţionale de materiale pentru semiconductoare, cu disponibilităţi pentru export.

Institutul de cercetări chimico-farmaceutice a rezolvat între anii 1959—1963 probleme de cercetare pentru circa 150 de produse noi, obţinîndu-se o producţie a cărei valoare reprezintă aproape 50% din valoarea producţiei globale de medicamente din această perioadă. Prin reducerea importului de materii prime s-au făcut economii în valoare de circa 100 mil. lei. Datorită, în mare măsură, activităţii acestui institut, care a sintetizat medicamente noi şi a dat asistenţă tehnică fabricilor în funcţiune, în prezent se produc circa 1 000 de medicamente.

Dintre problemele studiate la CHIMIGAZ, au fost transpuse în fază semiindustrială polimetacrilatul de metil, cu intermediarii respectivi, acidul cianhidric, acetoncianhidrina şi metacrilatul de metil, cu un aport valoric de 22 lei/1 leu cercetare, apoi granularea negrului de fum activ, prin care se aduce o economie de 1 mil. lei/an.

O serie de procese tehnologice realizate de institutul CHIMIGAZ sînt folosite de IPROCHIM ca documentaţie de bază pentru proiectarea de instalaţii industriale, ca, de exemplu, freoni, metilamine, acrilat de metil şi de butil, poliacrilamidă.

Dintre problemele studiate de PETROCHIM, au fost transpuse în fază industrială obţinerea stirenului monomer pentru fabricarea polistirenului şi producţia de catalizatori de dehidrogenare K_5 şi K_{16} la Combinatul de cauciuc sintetic şi produse petrochimice din oraşul Gheorghe Gheorghiu-Dej şi este în curs de industrializare prepararea sitelor moleculare la Uzinele Dudeşti — ICECHIM.

Prin aplicarea în industrie a cercetărilor efectuate de Laboratorul central de cercetări pentru lacuri şi cerneluri s-au obţinut produse noi, a căror valoare reprezenta în anul 1959 29%, iar în 1963 47% din valoarea producţiei globale a sectorului de lacuri. În aceeaşi perioadă, cheltuielile pentru cercetări s-au dublat, dar eficienţa cercetărilor a crescut de la 45,3 la circa 70 lei producţie/1 leu cheltuit pentru cercetare.

În prezent, peste 95% din lacurile şi cernelurile fabricate pe bază de răşini sintetice şi peste 30% din cele pe bază de uleiuri vegetale şi nitroceluloză se fabrică pe baza cercetărilor Laboratorului central de lacuri şi cerneluri. Trebuie menţionat că şi materia primă pentru o parte din aceste produse se fabrică tot pe bază de cercetări efectuate în ţară, ca, de exemplu, poliacetatul de vinil, butiralul polivinilic, răşinile epoxi etc., realizate de ICECHIM.

Laboratorul central coloristic rezolvă problemele de aplicare a coloranţilor şi produselor ajutătoare fabricate sau propuse spre fabricare în R.P.R. Prin cercetările care se efectuează se contribuie la alegerea parametrilor optimi de lucru în elaborarea proceselor tehnologice ale produselor noi în industria textilă şi de pielărie.

Lucrările de cercetare cuprind şi obţinerea de amestecuri optime de coloranţi pentru vopsirea uniformă a ţesăturilor din amestecuri de fibre.

În perioada 1959—1963, în urma cercetărilor efectuate la acest laborator s-au realizat 44 de coloranţi organici şi patru produse ajutătoare.

În afară de activitatea de cercetare, Laboratorul coloristic efectuează lucrările necesare omologării produselor noi. În perioada 1954—1964 au fost prezentate spre omologare circa 240 de produse. Sortimentul de coloranţi organici produs în prezent pentru consumatorii industriali cuprinde peste 300 de mărci.

Laboratorul coloristic urmăreşte şi calitatea producţiei de coloranţi prin analize de sondaj, asigurînd prin aceasta şi calitatea produselor la export.

Activitatea de cercetare se realizează şi în unele unităţi mari industriale, prin grupele de cercetare special înfiinţate, care rezolvă atît problemele unităţii respective, cît şi pe acelea ale altor unităţi cu specific similar, studiind valorificarea subproduselor şi îmbunătăţirea unor tehnologii, în urma căreia să rezulte sporuri de producţie.

La Combinatul chimic — Borzeşti s-au cercetat posibilităţile de valorificare a acidului clorhidric rezidual rezultat la clorurările organice. Cercetările s-au concretizat prin proiectarea şi construirea unei instalaţii industriale de clorură de calciu, cu o capacitate de 5 500 t/an. În anii 1963—1964 s-au fabricat peste 4 000 t, din care circa 2 300 t s-au exportat.

În afară de lucrările menţionate în tabela 2 pentru Uzinele de produse sodice—Ocna-Mureş şi Combinatul chimic—Tîrnăveni, la combinatul de la Tîrnăveni s-a obţinut îmbunătăţirea extracţiei bicromatului de sodiu, ridicîndu-se producţia în 1963 cu circa 100 t, eficacitatea economică a fost de 6 lei/1 leu în 1963, ceea ce reprezintă un avantaj şi conform formulei Olin Mathieson pentru valoarea economiilor realizate pe timp de 1 an,

La Uzinele chimice — Turda, în urma cercetărilor cu radioizotopi privind pierderile de mercur, s-a făcut o economie în 1963 de mercur care reprezintă 11 lei pentru 1 leu cercetare.

La unele instalaţii experimentale, în care se urmăreşte stabilirea parametrilor proceselor tehnologice ale viitoarelor instalaţii industriale, o parte însemnată din sumele cheltuite cu experimentările industriale (în aceste instalaţii) se recuperează prin valorificarea produselor obţinute. Astfel, la instalaţia experimentală pentru îmbogăţirea insecticidului Detexan la 70% produs activ, faţă de cheltuielile efectuate în anii 1962—1963 s-a recuperat chiar în 1963 o producţie în valoare de 65%; la instalaţia experimentală de polistiren s-au valorificat în 1963 produse în valoare de 70% din costul cercetărilor din acel an.

Un aspect al eficienţei cercetărilor poate fi arătat şi prin numărul şi valoarea brevetelor de invenţie obţinute. În industria chimică din ţară pînă în prezent s-au obţinut circa 200 de brevete asupra rezultatelor din cercetare, din care circa 40 brevetate în străinătate, unele dintre acestea în ţări care cercetează noutatea, ca R.F.G., Anglia, S.U.A.

Conform celor arătate anterior, eficacitatea economică a cercetărilor, pentru a corespunde celei adoptate pe plan mondial, ar trebui să fie pentru produse noi de circa 100 lei producţie (realizată în 5 ani) pentru 1 leu cercetare. Deşi, după cum s-a arătat, s-au obţinut realizări apreciabile, eficacitatea economică pe ansamblul industriei chimice în perioada 1959—1963 este de aproximativ 17,4 lei/1 leu cercetare. Cu tot caracterul aproximativ al acestor date, şi cu toate că există o tendinţă netă de îmbunătăţire a indicelui de eficacitate economică, trebuie subliniat faptul că acest indice poate fi încă mult îmbunătăţit. În acest scop, trebuie analizate deficienţele în activitatea institutelor de cercetări. S-a amintit că cercetarea în ţara noastră, datorită lipsei de experienţă, a trecut printr-o fază destul de îndelungată de tatonări, care a avut drept rezultat ca la ICECHIM, de exemplu, să mai existe încă din perioada 1959—1963 circa 50 de lucrări nefinalizate, la CHIMIGAZ majoritatea din cele 45 de lucrări cercetate din 1955 să fie încă nefinalizate, situaţie similară existînd şi la PETROCHIM.

Aceste deficienţe pot fi concretizate în cîteva capitole mari care se referă la: alegerea temelor de cercetare, realizarea incompletă a cercetării, durata cercetării.

Deficienţele în alegerea temelor de cercetare s-au datorat faptului că:

— nu s-a ţinut seama de situaţia existentă la noi în ţară privind posibilităţile de construcţie a instalaţiilor complexe industriale, atît în ceea ce priveşte proiectarea cît şi execuţia;

— pe parcursul cercetării s-a constatat că nu este asigurată baza de materii prime;

— nu s-au studiat suficient posibilităţile de consum;

— forţele pentru cercetare au fost insuficiente;

— produsul obţinut a fost de calitate necorespunzătoare.

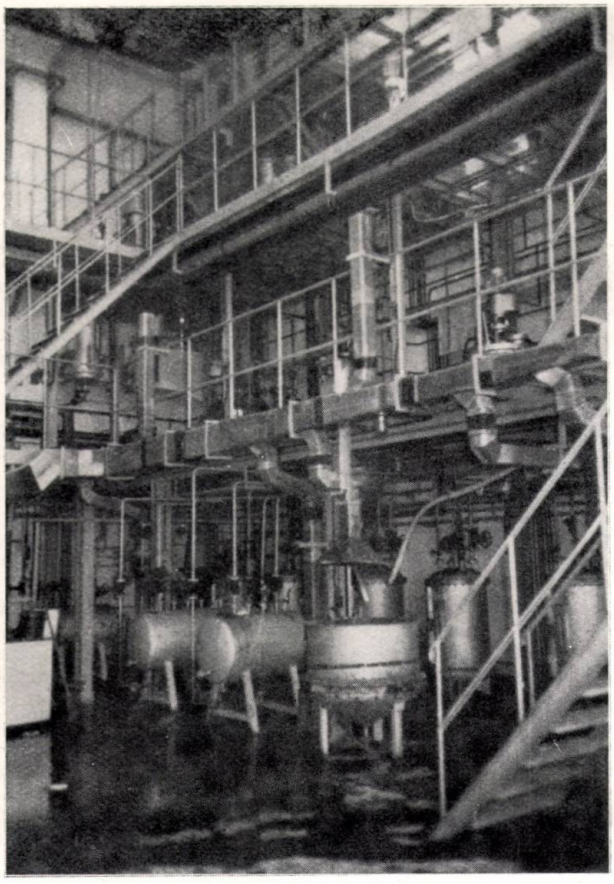
Realizarea incompletă a cercetării a provenit din faptul că:

— pentru unele lucrări datele din pilot nu erau suficiente pentru proiectarea instalaţiei industriale;

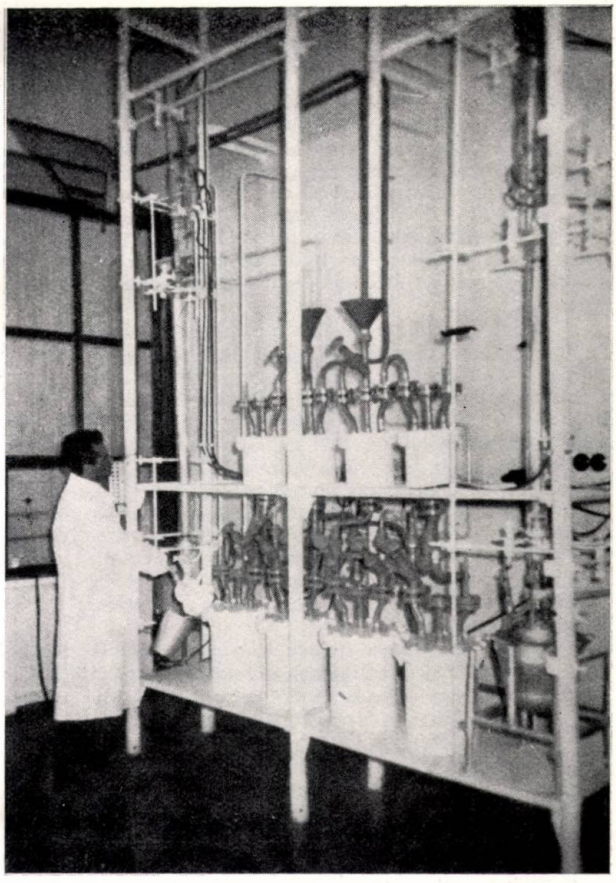
— procedeul tehnologic propus era depăşit pe plan mondial.

Faptul că unele cercetări au durat timp prea îndelungat şi nu au fost terminate în timp util pentru a trece în faza industrială a dus la situaţia ca instalaţiile respective şi tehnologia să fie importate.

La nerealizarea în timp util a acestor tehnologii şi a altora, care sînt încă şi astăzi în curs de cercetare, au contribuit, pe lîngă lipsa de experienţă a cercetătorilor, insuficienta documentaţie ştiinţifică şi tehnică, lipsa unora dintre aparatele şi instru-



Instalaţia semiindustrială de antidăunători de la Uzinele ICECHIM.



Instalaţia semiindustrială de germaniu de la Uzinele ICECHIM.

mentele moderne necesare conducerii cercetării la nivelul mondial actual şi insuficienta colaborare cu institutele de proiectare, pe de o parte, şi cu forurile ştiinţifice din institutele Academiei şi din învăţămînt, pe de altă parte.

Pentru îmbunătăţirea activităţii în domeniul cercetărilor

În vederea creşterii eficienţei economice a cercetărilor în industria chimică este necesară stabilirea condiţiilor care să ducă la îmbunătăţirea activităţii în acest domeniu.

O primă condiţie este justa planificare a activităţii de cercetare.

Planurile de cercetare tehnico-ştiinţifică trebuie să reiasă direct din necesităţile producţiei actuale şi în perspectivă, cercetarea trebuind întotdeauna să devanseze producţia cu cel puţin trei ani. La baza introducerii temelor de cercetare în plan trebuie să stea studiile tehnico-economice în care se apreciază cheltuielile necesare, termenele de rezolvare şi efectul economic care se aşteaptă prin aplicarea lor în producţie, drept îndrumare putînd servi criteriile arătate anterior. Analiza economică ajută să se scoată în evidenţă problemele de primă necesitate şi face posibilă aprecierea importanţei fiecărei cercetări pentru economia naţională. Este adevărat că nu întotdeauna există posibilitatea să se calculeze anticipat eficacitatea economică a temelor de cercetare prevăzute în plan, mulţi dintre factorii care intră în metodele de calcul arătate fiind ei înşişi obiect de apreciere. Totuşi, este posibil să se determine domeniile de aplicare, căile prin care rezultatele vor putea fi folosite pentru realizarea unei producţii industriale şi economicitatea acestei producţii.

La planificarea temelor de cercetare trebuie pornit totdeauna de la nivelul atins pe plan mondial, nerespectarea acestui principiu duce, pe lîngă cheltuieli inutile de fonduri şi forţe de muncă care se datoresc repetării unor lucrări efectuate, şi la rezolvarea unor probleme la nivel necorespunzător, din care cauză nu pot fi aplicate în producţie. Criteriul pentru înscrierea unor teme în planul de cercetări este ca atît procedeul cît şi însuşi produsul să nu fie acoperite de revendicările vreunui brevet existent, iar dacă se adoptă totuşi teme privind produse existente să se meargă pe linia rezolvării originale cel puţin a unora dintre fazele tehnologice, care să dea posibilitatea brevetării procedeului. O planificare justă presupune în primul rînd o muncă de documentare intensă a cercetătorilor din institute şi uzine, care trebuie să fie la curent cu toate realizările pe plan mondial în domeniile respective şi să cunoască în detaliu toată literatura de brevete corespunzătoare.

Planul de cercetare al institutelor trebuie să conţină un număr redus de elaborări de tehnologii, dar care să fie adîncite în aşa fel încît să cuprindă toate datele teoretice, tehnologice şi economice. În afară de acestea, în plan mai pot avea loc o serie de teme de mai mică amploare cerute de uzine pentru rezolvarea unor probleme legate de îmbunătăţiri de tehnologii (reducerea ciclului de fabricaţie, randamente, calitate, consumuri specifice).

Planul de cercetări trebuie să fie corelat cu planul de dezvoltare apropiat şi de perspectivă (10—15 ani) al industriei chimice, cu planul de import de instalaţii şi cu posibilităţile de realizare a intalaţiilor în ţară. De asemenea, sinteza unui produs trebuie să nu se bazeze pe multe produse din import. Pe baza unor studii preliminare sau, eventual, a unor cercetări în curs de finalizare, institutele pot face propuneri privind introducerea în planul de perspectivă al industriei de noi produse sau de noi utilizări ale unor produse cunoscute. Planurile de perspectivă ale institutelor trebuie astfel întocmite încît realizarea cercetărilor să aibă loc înainte cu 2—3 ani de termenul prevăzut pentru intrarea în funcţiune a instalaţiilor industriale respective, timp în care urmează să se proiecteze şi să se construiască aceste instalaţii.

Planurile de cercetare trebuie să asigure o repartiţie judicioasă a sarcinilor prin eşalonarea raţională a fazelor diferitelor lucrări pe toate trimestrele anului, contrar sistemului practicat astăzi, cînd majoritatea fazelor finale de cercetare au ca termen de rezolvare trimestrul IV, care este astfel foarte încărcat. Deosebit, faptul că concluziile finale ale unor cercetări sînt cunoscute abia la sfîrşitul anului face nu numai ca aplicarea lor în anul respectiv să nu mai fie posibilă, dar creează dificultăţi în aplicarea lor şi în anul următor, întrucît la data elaborării concluziilor finale, de regulă în decembrie, planurile tehnice şi de producţie pe anul următor sînt definitivate şi lansate în institute de proiectare şi uzine.

Eşalonarea raţională a fazelor diferitelor lucrări înseamnă ca într-o secţie de cercetare să existe în mod continuu în acelaşi timp o lucrare în fază-pilot, o alta în fază laborator, o alta în studiu (documentare şi încercări orientative) şi de asemenea o asistenţă tehnică, astfel încît toate forţele de cercetare să fie constant şi egal ocupate pe tot timpul anului. Datorită acestui tip de eşalonare, fazele finale ale unora dintre lucrări vor apărea la începutul anului, altele spre mijloc şi mai puţine spre sfîrşitul lui.

Cele mai eficace rezultate pe linia îmbunătăţirii muncii de cercetare se vor obţine, însă, prin îmbunătăţirea organizării procesului de cercetare în sine.

Prin proces de cercetare se înţelege totalitatea lucrărilor care se execută pînă la intrarea în funcţiune normală a procesului tehnologic elaborat, în instalaţia nou construită sau într-o instalaţie existentă, după cazul respectiv. Procesul de cercetare comportă următoarele faze: documentarea, lucrările de laborator, proiectarea şi realizarea pilotului, cercetarea în pilot, proiectarea industrială, probele tehnologice şi punerea în funcţiune a instalaţiei. Atît în faza premergătoare pilotului cît şi înaintea proiectării instalaţiei industriale, cercetarea trebuie să contribuie la întocmirea studiilor tehnico-economice pe baza datelor de laborator, respectiv de pilot.

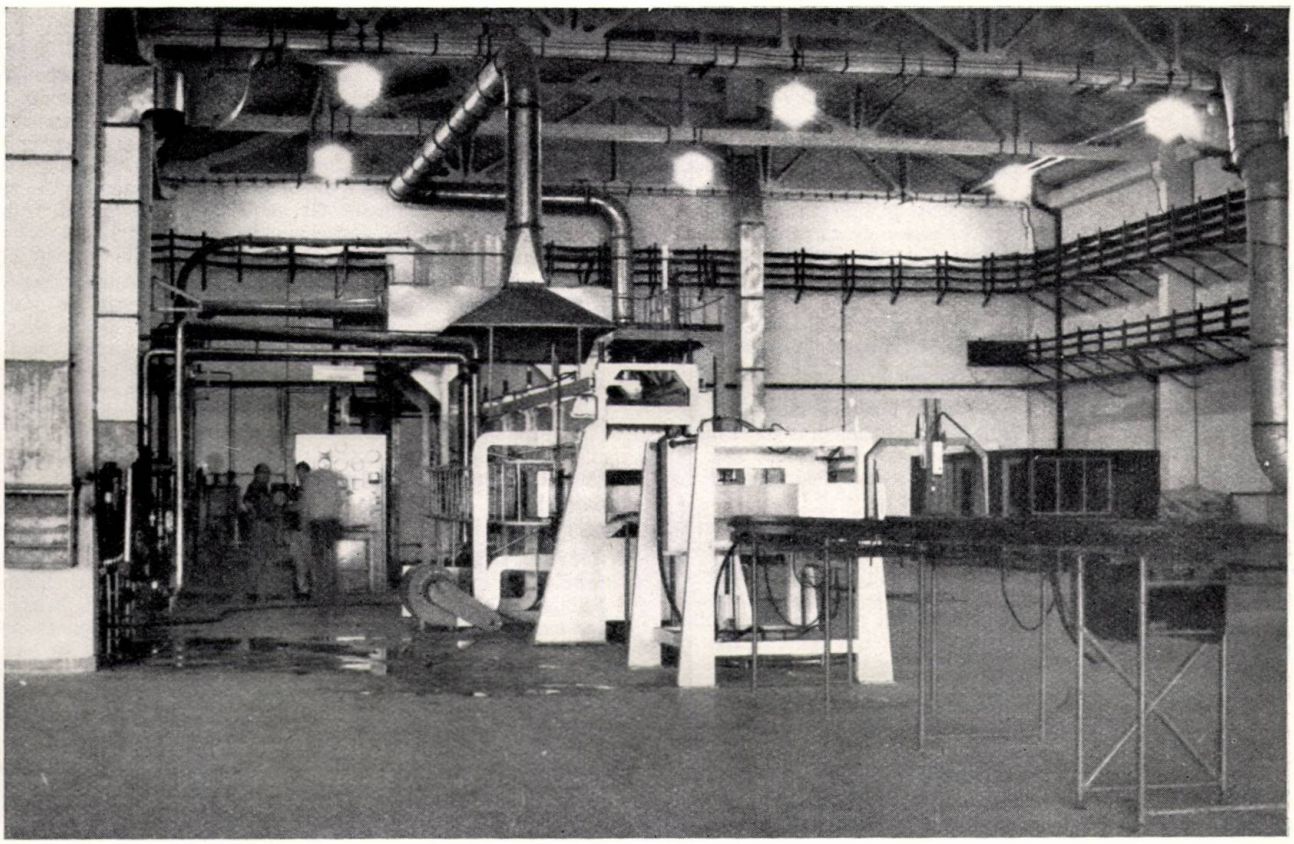
O condiţie esenţială pentru creşterea eficienţei economice a cercetărilor este reducerea timpului de cercetare. Aceasta se realizează prin folosirea tuturor mijloacelor pentru valorificarea în timp util a rezultatelor cercetărilor, finalizate prin trecerea în faza industrială a proceselor elaborate.

Un mijloc de reducere a timpului de cercetare este studierea de la începutul cercetării a mijloacelor de realizare industrială a procesului cercetat. Pentru aceasta este necesară o conlucrare strînsă, chiar în fazele iniţiale, între cercetător, proiectant şi beneficiar. În vederea acestei conlucrări, s-a căutat a se introduce sistemul brigăzilor complexe de cercetători, proiectanţi şi beneficiari.

Aceste colective trebuie să stabilească chiar de la început, pe baza experienţei cîştigate în lucrări anterioare, posibilitatea restrîngerii la strictul necesar a lucrărilor de laborator pentru operaţiile cunoscute şi trecerea imediată a acestora la faza de micropilot sau pilot, urmînd ca pe parcurs să se efectueze lucrările de laborator rămase necesare. Prin conlucrarea cu cercetătorii, chiar în faza de laborator, proiectanţii pot cere să se determine parametrii de care vor avea nevoie atît pentru întocmirea proiectului de pilot cît şi a studiului tehnico-economic şi apoi a proiectului de instalaţie industrială şi să înceapă proiectarea chiar în perioada cînd se execută cercetările. De asemenea, colectivul trebuie să stabilească fazele din procesul tehnologic care urmează a fi transpuse în pilot şi cele care, pe baza datelor obţinute în laborator şi a experienţei proprii a proiectantului şi uneori a beneficiarului, pot fi proiectate direct în industrial. Lucrările trebuie astfel dirijate încît proiectarea pilotului să înceapă după ce s-au obţinut primele date de laborator şi să progreseze în aşa fel încît proiectul să fie definitivat o dată cu încheierea cercetării de laborator, unele retuşări ale procesului tehnologic urmînd a se face în faza de pilotare. Acelaşi procedeu este valabil şi pentru proiectarea instalaţiei industriale, pe baza experimentărilor din pilot sau staţii semiindustriale. În această fază, brigada şi, mai ales, proiectantul trebuie să colaboreze şi cu constructorii de utilaje, pentru a se asigura folosirea celor mai noi cuceriri ale ştiinţei şi tehnicii în desfăşurarea procesului şi în proiectarea utilajelor.

Tot în perioada cercetărilor de laborator şi pilot, beneficiarul trebuie să fie prezent pentru a-şi spune cuvîntul în probleme ca adoptarea de tehnologii moderne, calitatea produselor, valorificarea subproduselor, purificarea apelor reziduale, securitatea muncii etc.

Rezultate pozitive prin aplicarea metodei de suprapunere a fazelor de cercetare au fost obţinute în unele institute de cercetări. Astfel, la CHIMIGAZ au fost studiaţi doi produşi din gama alchilaminelor, şi anume dimetilamina şi monoizopropilamina. Cercetările pentru primul produs au durat doi ani în laborator, proiectarea şi realizarea instalaţiei-pilot un an şi jumătate, iar cercetarea în pilot la fel. În cazul monoizopropilaminei, folosindu-se cunoştinţele acumulate şi aplicînd metoda suprapunerii fazelor, cercetarea atît în laborator cît şi în pilot a durat un an. La PETROCHIM, cercetările la care s-a respectat metodologia privind stricta delimitare a fazelor de cercetare au durat foarte mult (de exemplu stirenul, catalizatorii de dehidrogenare); experimentînd întrepătrunderea fazelor de cercetare, s-a reuşit ca pentru probleme ca hidrodezalchilarea,



Un aspect de la instalaţia de polistiren de la Combinatul de cauciuc sintetic şi produse petrochimice din oraşul Gheorghe Gheorghiu-Dej.

oligomerizarea (C_3-C_4), site moleculare durata cercetării să fie mult redusă. Şi colaborarea strînsă cu proiectantul în timpul cercetării a dus la rezultate avantajoase în cazul oligomerizării şi al ultimelor faze în cercetarea stirenului.

Colaborarea chiar în perioada cercetării trebuie să aibă loc şi între colectivele care sintetizează produsul şi acelea care studiază aplicarea produsului sintetizat, chiar cînd aceste colective lucrează în institute de cercetări diferite. Şi în aceste cazuri trebuie aplicată suprapunerea fazelor de cercetare, precum şi folosirea în producţie a rezultatelor pe faze paralel cu continuarea cercetărilor în fazele următoare. Asemenea colaborări au loc cu folos între ICECHIM şi Institutul de cercetări textile pentru fibre sintetice, coloranţi, detergenţi, între ICECHIM şi ICET pentru aplicarea la izolări, la circuite imprimate etc. a polimerilor studiaţi (epoxi, butiral polivinilic, poliesteri etc.), între ICECHIM şi INCERC pentru aplicarea în construcţie a materialelor plastice, între Combinatul chimic — Tîrnăveni, ICECHIM şi Combinatul de celuloză şi hîrtie — Suceava pentru aplicarea copolimerilor vinilici la fabricarea de hîrtii speciale etc.

O altă contribuţie la îmbunătăţirea muncii de cercetare în vederea creşterii eficacităţii ei economice aduce şi concentrarea forţelor de cercetare pe un număr mai restrîns de teme, dar de o deosebită importanţă pentru industrie. Se creează astfel posibilităţi mai mari de adîncire a studiilor, de folosire raţională a cercetătorilor şi a bazei tehnice de cercetare, în special a aparaturii specifice şi moderne de laborator. Concentrarea mai multor cercetători pe o temă presupune studierea ei în acelaşi timp prin mai multe metode şi sub mai multe aspecte. Această concentrare mai permite şi o compoziţie complexă a colectivului, şi anume conlucrarea în acelaşi colectiv a unor cercetători de diverse specialităţi.

Specializarea adîncă în cadrul colectivelor de lucru contribuie mult la creşterea productivităţii muncii de cercetare. În prezent, un colectiv care studiază o problemă abordează toate aspectele şi execută toate fazele. De exemplu, în cazul preparării unui polimer, membrii aceluiaşi colectiv se ocupă de purificarea monomerului, prepararea catalizatorului, polimerizarea propriu-zisă, separarea catalizatorului, separarea şi recuperarea solventului, uscarea şi condiţionarea polimerului etc. Aceste faze implică o serie de operaţii unitare, ca tratamente chimice pentru purificare, distilări — rectificări — fracţionări, cristalizări, reacţii de polimerizare sub diferite presiuni, filtrări, uscări etc. Ar fi mai raţional ca, după ce printr-un studiu preliminar de laborator s-au întrevăzut direcţiile de cercetare de urmat, procesul tehnologic să fie divizat pe elaborarea tehnologiei prin diferite căi şi pe colective specializate fie în pregătirea materiei prime, prepararea catalizatorilor, condiţionări, ape reziduale etc., fie în procese de distilare—rectificare, reacţii pe cale umedă, reacţii în mediu solid, reacţii în mediu gazos, procese de cristalizare, de uscare etc., care să preia şi să adîncească faze din procesul tehnologic de elaborat.

Principiul specializării a fost introdus în unele dintre institutele de cercetări (PETROCHIM, de exemplu, pentru laboratoarele de separare, de dehidrogenare, de oxidare, de clorurare etc.), însă nu a fost aplicat consecvent, şi unele teme au rămas încă în grija unui singur laborator.

Acest sistem de organizare oferă toate avantajele unei specializări adînci şi mai ales permite rezolvarea rapidă a oricărei probleme din profilul institutului, deoarece colectivele lucrează mereu în acelaşi domeniu în care pot să-şi adîncească temeinic cunoştinţele, cumul de cunoştinţe cu care se pot începe imediat lucrările într-o nouă problemă în domeniul respectiv. La aceasta se adaugă şi faptul că aceste laboratoare sau colective au aparatura de specialitate montată, care trebuie numai adaptată la cazul specific. Aceste colective mai pot fi ajutate de o secţie de inginerie chimică care să furnizeze date asupra aparatajului chimic în operaţia specifică în studiu (de exemplu CHIMIGAZ).

Specializarea pe procedee şi operaţii presupune însă o coordonare operativă a activităţii pe probleme, întîi la nivelul secţiei care trebuie să elaboreze produsul final, apoi la nivelul de conducere a colaborării dintre secţii. Fiecare colectiv specializat va trebui să furnizeze datele experimentale necesare (şi produsul elaborat de predat colectivului fazei următoare), iar însumarea acestor date va reprezenta rezolvarea problemei de cercetare, concretizată într-un memoriu de laborator, respectiv proces tehnologic de pilot.

Organizarea cercetării pe procedee şi operaţii permite mărirea rapidităţii şi în rezolvarea problemelor de asistenţă tehnică pentru uzine, deoarece temele date de acestea pot fi repartizate operativ laboratoarelor specializate în operaţia sau procedeul respectiv.

Pentru furnizarea datelor necesare proiectării, institutele de cercetări pot uneori să efectueze cercetări restrînse asupra unei operaţii sau unei faze dintr-o tehnologie cunoscută. În această grupă de lucrări sînt cuprinse atît completări cerute de proiectare la tehnologii elaborate anterior în institute, cît şi date de proiectare pentru tehnologii ce nu s-au studiat detaliat în institutul de cercetare respectiv, dar care sînt de profilul său. Şi în acest caz specializarea pe operaţii în cadrul institutului de cercetare ar aduce o operativitate mai mare.

Pentru reducerea timpului de cercetare, un aport serios poate să-l aducă scurtarea duratei de proiectare şi construire a staţiilor-pilot. Aceasta se poate realiza fie prin extinderea construirii de staţii-pilot universale, în care se pot cerceta mai multe procese tehnologice cu specific similar, fie prin tipizarea utilajelor care intră în majoritatea instalaţiilor-pilot pe operaţii-tip.

În ceea ce priveşte staţiile-pilot universale, institutele de cercetări s-au orientat spre folosirea lor. Astfel, pe baza experienţei acumulate în primii ani de activitate, ICECHIM a procedat la construirea unor instalaţii experimentale cu caracter universal pentru anumite domenii: coloranţi organici şi intermediari, produse fitofarmaceutice, metalurgie neferoasă şi tehnologie anorganică. O parte însemnată din fondurile de investiţii acordate în ultimii ani institutului s-au dirijat spre realizarea unor astfel de instalaţii experimentale, a căror utilitate devine din zi în zi mai evidentă. Astfel, cu ajutorul instalaţiei universale de produse fitofarmaceutice, s-a redus timpul de elaborare a unor tehnologii noi (ierbicide triazinice, Dibutox solubil etc.) şi s-au produs cantităţi de mii de kg de substanţe condiţionate, care au fost livrate agriculturii pentru verificarea pe ogoare. De asemenea, în complexul de piloţi universali pentru metalurgie şi tehnologie anorganică se cercetează, de exemplu, la instalaţia de cuptoare prăjirea nămolului selenios, dezarseniat, în vederea tratării pe cale hidrometalurgică pentru extragerea seleniului, precum şi cracarea acizilor reziduali de la Dibutox pentru recuperarea bioxidului de sulf care urmează a fi refolosit pentru fabricarea acidului sulfuric; la instalaţia hidrometalurgică tratarea scoarţelor indioase provenite de la instalaţia de rectificare a zincului şi de la fabricarea oxidului de zinc în vederea obţinerii indiului tehnic, precum şi studierea minereurilor de potasiu în vederea obţinerii îngrăşămintelor cu potasiu.

I.C.C.F. a construit instalaţii universale pentru sinteza medicamentelor, ca, de exemplu, aceea prevăzută cu aparatură de distilare, rectificare, recristalizare, în care se studiază procesele tehnologice pentru vitamine, citostatice, diuretice şi aceea prevăzută cu aparatură de sticlă pentru condensări şi rectificări, în care se studiază obţinerea substanţelor de contrast şi a sulfamidelor; de asemenea, mai sînt de citat instalaţii universale pentru biosinteze, antibiotice etc.

La PETROCHIM există piloţi-tip, de exemplu, pentru separări, pentru prepararea catalizatorilor, care au adus economii de timp şi investiţii, construindu-se astfel pentru o temă numai cîteva utilaje specifice.

În ceea ce priveşte tipizarea utilajelor pe operaţii-tip, aceasta presupune existenţa unui depozit central de utilaje-cheie, ca reactoare pentru diferite presiuni, metalizate, emailate, cauciucate, de cîteva dimensiuni, pompe, filtre, coloane de distilare etc., care să fie interschimbabile şi uşor de adaptat în instalaţie. Din acest depozit ar urma să se aprovizioneze toate organizaţiile de cercetare, utilajele urmînd a fi înapoiate depozitului atunci cînd nu mai sînt necesare. Realizarea unui asemenea depozit ar contribui şi la reducerea cheltuielilor de cercetare, acelaşi utilaj putînd fi folosit în timp pentru rezolvarea mai multor probleme. Un alt avantaj al existenţei acestor utilaje ar fi că cercetătorul, cunoscînd performanţele posibile, poate vedea din faza iniţială şirul de utilaje care pot asigura realizarea procesului.

Problema dotării instalaţiilor experimentale se pune cu deosebită acuitate în ţara noastră pentru realizarea în timp util şi la nivel tehnic mondial a cercetării. Aşa cum instalaţiile industriale sînt achiziţionate astăzi cu cele mai moderne procedee şi utilaje, cu atît mai mult este necesar ca pentru procedeele elaborate de institute, instalaţiile experimentale să fie înzestrate cu utilaje moderne (pompe speciale rezistente la anumite medii corosive, reactoare căptuşite cu cauciuc cloroprenic, cu sticlă, coloane din oţeluri speciale etc.) şi cu aparate de măsură, control şi reglare automată. Greutăţile care se întîmpină astăzi la construirea staţiilor experimentale din industria chimică şi care contribuie la întîrzierea finalizării cercetărilor provin din dificultăţile întîmpinate la achiziţionare de la industria specializată a utilajelor necesare — cercetătorii fiind obligaţi de multe ori să lucreze cu aparate improvizate şi care nu conduc la elaborarea procesului optim — şi din faptul că aceste aparate trebuie comandate înainte cu $1-1\,{}^{1}/_{2}$ ani şi că în cercetare trebuie să existe posibilitatea de a schimba rapid un utilaj cu altul. O altă sursă de dificultăţi provine şi din aceea că finanţarea instalaţiilor experimentale, al căror cost se poate ridica la cîteva milioane lei, este supusă aceluiaşi regim de investiţii ca şi instalaţiile industriale care costă sute de milioane sau miliarde lei.

Deoarece munca unui cercetător cu înaltă calificare trebuie folosită cît mai complet, se pune, ca în oricare altă profesie, problema atingerii unei productivităţi a muncii cît mai înalte. Mijloacele de ridicare a productivităţii muncii sînt şi în acest caz mecanizarea (înlocuirea muncii fizice cu munca aparatelor de înalt nivel tehnic şi ştiinţific). Dotarea cu aparate de lucru şi instrumentale cere investiţii însemnate şi este normal ca ponderea cheltuielilor pentru aparate în institutele de cercetări să constituie 1/3 din buget, aşa cum se procedează în alte ţări.

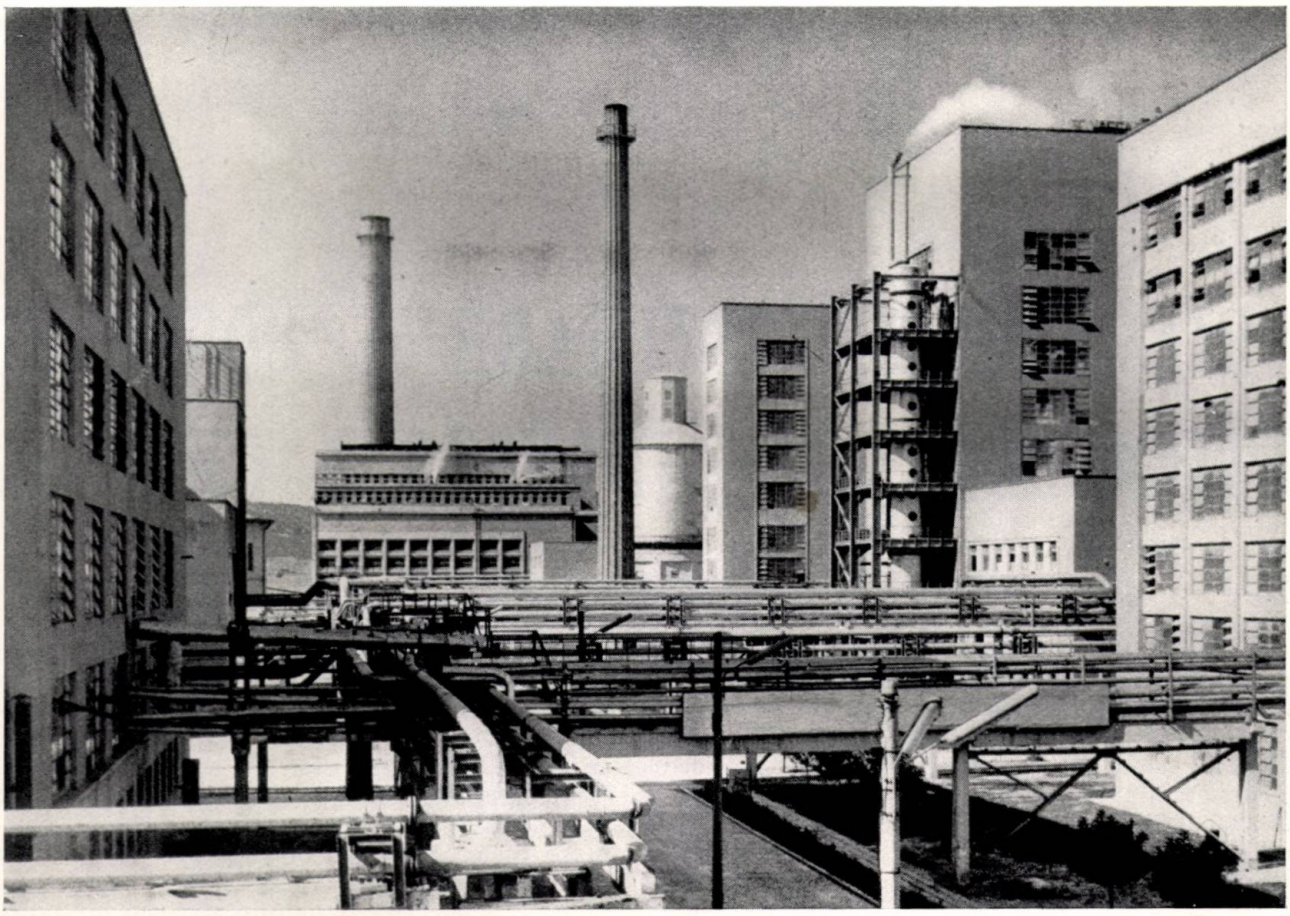
Dotarea cu instrumente de laborator şi aparatură pentru piloţi la cel mai înalt nivel tehnic constituie o permanentă preocupare şi pentru marile întreprinderi chimice din apus. În cadrul sumelor din ce în ce mai mari alocate pentru cercetări, un indiciu al creşterii înzestrării cu aparatură este şi faptul că la unele firme s-a dublat în ultimii 10 ani suma ce revine pe cercetător. Astfel, la firma Farbenfabriken Bayer — R.F.G. cheltuiala medie pe cercetător a crescut de la 100 000 DM în 1953 la 200 000 DM. În S.U.A. astăzi se cheltuiesc în medie 25 000 — 30 000 $, în Anglia 3 000 — 5 000 £ pentru un cercetător în industria chimică. Pentru institutele de cercetări şi laboratoarele uzinale din cadrul M.I.P.C., suma care a revenit pe cercetător cu studii superioare în anul 1964 a fost de 170 000 lei. Dotarea cu utilaje ştiinţifice moderne şi instalaţii tehnice este însă de neconceput fără ingineri, tehnicieni, mecanici calificaţi, ceea ce presupune preocuparea continuă a acestora pentru ţinerea la curent cu progresele ştiinţifice şi tehnice în specialitatea respectivă.

Un alt mijloc de mărire a productivităţii muncii de cercetare este utilizarea raţională a personalului de cercetare. Se admite în principiu un raport de un cercetător cu studii superioare faţă de 3—4 tehnicieni-laboranţi. După datele din literatura de specialitate, în Franţa la un cercetător revin 1,8 tehnicieni şi 1,2 muncitori; în Belgia un cercetător cu studii superioare este ajutat de 1 tehnician şi 3 muncitori.

Faţă de această situaţie, la unele dintre institutele noastre de cercetări chimice personalul cu studii superioare nu este raţional folosit, cum este cazul la ICECHIM, unde la un inginer revin numai 0,9 tehnicieni-laboranţi. O îmbunătăţire a raportului se poate realiza atît prin dirijarea unor cadre inginereşti mai puţin apte pentru cercetare spre uzine, cît şi prin sporirea numărului de tehnicieni şi laboranţi. De asemenea, în unele uzine inginerii nu sînt utilizaţi raţional, făcînd o muncă sub posibilităţile ce decurg din calificarea lor în loc să fie dirijaţi spre munca de concepţie şi cercetare.

Întrepătrunderea dintre lucrările teoretice şi cele tehnologice, conlucrarea dintre oamenii de ştiinţă şi cercetătorii ştiinţifici duc la ridicarea nivelului ştiinţific al cercetării, la rezolvarea mai eficientă a problemelor puse de industrie.

În această direcţie, cercetarea în industria chimică este susţinută în mod eficient de către institutele de cercetări ale Academiei R.P.R. Astfel, o serie de probleme au fost rezolvate sau sînt în curs de rezolvare de către institutele departamentale sau unităţile M.I.P.C. pe baza lucrărilor institutelor Academiei R.P.R. din Bucureşti, Iaşi şi Cluj, ca, de exemplu, polietilena de mare densitate, obţinută prin polimerizarea etilenei cu catali-



Vedere exterioară de la instalaţia de stiren de la Combinatul de cauciuc sintetic şi produse petrochimice din oraşul Gheorghe Gheorghiu-Dej.

zatori pe bază de amil-sodiu, pilotată la ICECHIM, glicerina sintetică pornind de la propilenă, în curs de pilotare la Combinatul chimic — Borzeşti, acetilena prin cracare în arc electric, aplicată la Uzinele chimice — Rîşnov şi Combinatul chimic — Borzeşti, cauciucul poliuretanic pilotat la Combinatul chimic — Borzeşti etc. Se mai menţionează colaborarea între Staţia experimentală stuficolă-Maliuc cu Institutul de mecanică aplicată « Traian Vuia» în probleme de aerodinamică, agregate de recoltare plutitoare, vehicule cu sustentaţie aeriană şi probleme de acţionări hidrostatice.

O colaborare rodnică s-a realizat în unele probleme şi cu catedrele universitare; citãm astfel colaborarea dintre PETROCHIM şi Universitatea Babeş — Bolyai din Cluj în domeniul structurii fine a catalizatorilor şi Institutul politehnic «Gheorghe Gheorghiu-Dej» din Bucureşti, catedra materiale de construcţii, în problema sitelor moleculare; dintre Combinatul de cauciuc sintetic şi produse petrochimice din oraşul Gheorghe Gheorghiu-Dej» şi Institutul politehnic «Gheorghe Gheorghiu-Dej» din Bucureşti în problema cauciucului butadienic; dintre fabricile de celuloză şi hîrtie Reconstrucţia — Piatra-Neamţ, Steaua roşie — Bacău şi Institutul politehnic — Iaşi.

Schimbul de experienţă pe plan internaţional aduce o posibilitate de comparare a metodelor de lucru şi de apreciere a rezultatelor, o lărgire a orizontului. În această direcţie, se menţionează colaborarea institutelor M.I.P.C. cu institutele similare din alte ţări.

Sporirea eficacităţii cercetărilor din ultimii ani se datoreşte în mare măsură şi strîngerii legăturilor dintre institutele de cercetări M.I.P.C. şi întreprinderile productive. Se menţionează astfel colaborarea dintre PETROCHIM şi Combinatul de cauciuc sintetic şi produse petrochimice din oraşul Gheorghe Gheorghiu-Dej în problema catalizatorilor de dehidrogenare, a stirenului etc., dintre acelaşi institut şi Combinatul chimic — Oraşul Victoria în problema schimbătorilor de ioni; dintre ICECHIM şi Combinatul chimic — Făgăraş şi Sinteza — Oradea în problema de îngrăşăminte şi produse fitofarmaceutice; dintre acelaşi institut şi uzinele de metalurgie neferoasă; dintre Laboratorul central de lacuri şi cerneluri şi uzinele « Steagul roşu» în problema vopselelor solubile în apă; dintre Laboratorul coloristic şi industria textilă; dintre CHIMIGAZ şi M.I.U. în problema substanţelor folosite în industria pielăriei şi textilă etc.

Cercetătorii din institutele şi laboratoarele industriei chimice au acumulat în decursul anilor o experienţă bogată în domeniul cercetării tehnologice. Îmbinînd cunoştinţele teoretice cu experimentările de laborator şi pilot, cercetătorii pot contribui în cea mai mare măsură la creşterea eficienţei economice a cercetărilor în industria chimică.

A. Muscan, M. Löbel și Mihaela Băntoiu

PRINCIPII DE ESTIMARE A COSTULUI UTILAJELOR DIN INDUSTRIA CHIMICĂ

În perioada actuală industria chimică se caracterizează printr-un ritm de creștere a producției neîntîlnit la nici un alt sector industrial.

Producția mondială de produse chimice a crescut de la 20 miliarde dolari în anul 1945 la 55 miliarde dolari în anul 1955, pentru a atinge 104 miliarde dolari în anul 1965 [1]. Creșterea producției de peste cinci ori de-a lungul a numai două decenii se datorește în principal ritmului de apariție a produselor noi, de asemenea neîntîlnit la nici un alt sector industrial. În momentul de față, în unele ramuri de bază ale industriei chimice circa 80% din producție se bazează pe produse care pînă acum un deceniu nu erau industrializate, iar pînă acum două decenii nu depășeau stadiul unor simple curiozități de laborator.

Ritmul producției indicat mai sus este în final rezultatul unui ritm corespunzător al investițiilor, care la un asemenea volum a permis în mod inerent acumularea unei experiențe care trebuie considerată pozitivă în ceea ce privește estimarea mai corectă a costurilor investițiilor.

Deși pînă în prezent s-au elaborat cel puțin șapte metode de estimare a costurilor investițiilor în funcție de numărul de elemente cunoscute în momentul estimării [2], metoda analitică, care constă din însumarea costurilor tuturor elementelor componente ale unei investiții date, deși este cea mai laborioasă, rămîne cea mai precisă, cu tot volumul mare de lucrări pe care îl implică și cu toate că impune o cunoaștere completă a tuturor elementelor componente ale investiției date.

O analiză comparativă a tuturor metodelor de estimare folosite în străinătate depășește obiectul acestui articol. Trebuie, însă, subliniat faptul că, întrucît varietatea utilajelor și costul acestora sînt mari în raport cu restul lucrărilor necesare unei investiții, o serie de metode de estimare rapidă folosesc valoarea lor drept criteriu de estimare a întregii investiții [4].

Tendința actuală de a reduce la maximum posibil erorile de estimare, determinată de necesitatea obiectivă de a cunoaște cît mai precis indicatorii tehnico-economici ai noilor obiective industriale înainte de a se trece la realizarea fizică a acestora, a dus la o îmbunătățire a metodei analitice prin elaborarea unor mijloace operative de stabilire a costurilor cu ajutorul costogramelor.

În cazul utilajelor, costogramele sînt diagrame pe scară dublă logaritmică, în care se trec prețurile acestora pe categorii, în funcție de variația parametrilor funcționali respectivi.

Pe baza unei analize statistice efectuate în străinătate asupra unui număr foarte mare de cazuri, care acoperă întreaga diversitate de aparate și utilaje cerute de industria chimică modernă, s-a ajuns la concluzia [3] că, în funcție de capacitatea de producție, costul utilajului se poate exprima printr-o funcție exponențială de forma:

$$C_1 = C_0 \cdot P^m, \qquad (1)$$

în care:

C_1 este costul utilajului sau aparatului pentru capacitatea de producție cerută;
C_0 — costul utilajului sau aparatului pentru capacitatea de producție de referință;
P — raportul dintre capacitatea de producție a utilajului pentru care se calculează prețul C_1 și capacitatea de producție a utilajului de referință;
m — exponentul funcției.

La majoritatea tipurilor de utilaje, exponentul m este constant pentru un anumit tip de utilaj, dintr-un anumit material de construcție și pentru un anumit interval de capacități de producție. Acest exponent variază, pe baza acelorași date statistice, în funcție de tipul de utilaj între 0,05 și 1,03. La unele tipuri de utilaje, însă, cum ar fi de exemplu transportoarele cu bandă sau celulele de electroliză cu catod de mercur, exponentul m este variabil pe intervale de capacitatea de producție.

În figura 1 se poate vedea reprezentarea în coordonate normale a ecuației (1) cu exponentul constant,

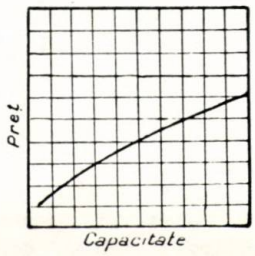


Fig. 1.

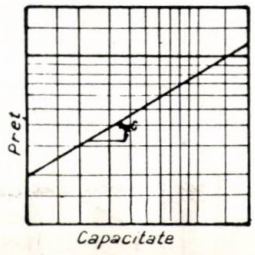


Fig. 2.

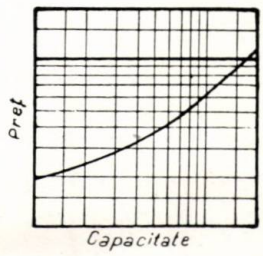


Fig. 3.

iar în figura 2 reprezentarea aceleiași ecuații cu coordonate logaritmice. În această ultimă situație funcția este reprezentată de o dreaptă a cărei înclinare este determinată de exponent, conform relației:

$$m = \text{tg } \alpha \qquad (2)$$

În cazul în care exponentul m este variabil, funcția (1) reprezentată în coordonate logaritmice devine o curbă convexă, așa cum rezultă din figura 3.

Unii autori [2] renunță la asemenea curbe, recurgînd la linii drepte mediane, considerînd că pe ansamblul estimării erorile se compensează.

În tabela 1 se indică valoarea exponentului m pentru o serie de tipuri de utilaje folosite în industria chimică, așa cum a rezultat din evoluția costului acestora în funcție de capacitate în străinătate.

La elaborarea costogramelor pe baza materialului statistic de care se dispune, trebuie să se facă o selecționare rațională a elementelor care să țină seamă de elementele determinante ale costului utilajelor și să elimine valorile influențate de conjunctură, întrucît, cu cît se folosesc elemente de cost mai corecte, cu atît erorile de estimare sînt mai mici. În unele țări, ca S.U.A., Anglia și R. F. Germană, în care costogramele au devenit un instrument de lucru consacrat pentru toate întreprinderile de proiectare și de construcții de utilaje și instalații industriale, sursele de informare care stau la baza elaborării lor, și anume ofertele firmelor furnizoare, suferă fluctuații frecvente care duc la erori de estimare de peste $\pm$ 10%, în afara erorilor propriu-zise de citire.

Cu toate acestea, datorită faptului că la evaluarea costurilor utilajelor ce alcătuiesc o instalație, operația se face prin însumarea costurilor fiecărui utilaj în parte, se realizează în general o compensare a erorilor, și nu o însumare a lor.

Pentru a remedia fluctuațiile de prețuri care apar în timp și a menține actualitatea costogramelor un număr cît mai mare de ani, în unele țări se publică periodic indici de prețuri pornind de la un an de referință oarecare. Astfel, în cazul investițiilor din industria chimică, în S.U.A. se utilizează în mod curent indicele Marshall — Stevens (anul 1926=100) care este publicat lunar, iar în R. F. Germană indicele Kolbel — Schulze (anul 1950 = 100), publicat trimestrial. Prin aplicarea acestor indici care nu schimbă înfățișarea generală a curbelor, ci le deplasează paralel cu ele însele de-a lungul ordonatei, costogramele sînt periodic actualizate, în premisa în care de la o perioadă la alta indicii respectivi variază.

În condițiile unei economii planificate, în care stabilitatea prețurilor este asigurată, așa cum este cazul țării noastre, evaluarea prețurilor utilajelor și aparatelor cu ajutorul costogramelor poate deveni un instrument prețios de proiectare, întrucît principala sursă de erori de estimare se elimină.

Erorile de estimare în cazul nostru apreciem că nu pot depăși în total $\pm$ 5%, ele provenind din următoarele două cauze:

— erori de citire a valorilor în costograme, care la o diagramă logaritmică cu trei scale a 10 unități pe o lungime de 12,5 cm variază între $\pm$ 2,5 și 3%;

— erori de evaluare datorită necuprinderii în costograma tipului de utilaj respectiv a unor elemente

Tabela 1

Tipul utilajului	Mărimea	U.M.	m
Rezervoare verticale:			
— valoare medie [3]	125—350	l	0,65
— din oțel carbon [2]	350—3 000	l	0,89
			0,69
Schimbătoare de căldură:			
— valoare medie [3]			0,72
— rigide din oțel [2]	5—36	m²	0,44
— rigide din alamă [2]	5—27	m²	0,48
— flotante din oțel [2]	9—36	m²	0,59
— flotante din alamă [2]	9—36	m²	0,64
Omogenizatoare:			
— valoare medie [3]			0,61
— cu elice [2]	1—7,5	CP	0,78
	7,5—15	CP	0,51
	15—25	CP	0,19
Filtre de presiune:			
— valoare medie [3]			0,49
— verticale [2]	5—36	m²	0,49
— orizontale [2]	5—36	m²	0,44
Uscătoare:			
— cu tambur, sub vid			
valoare medie [3]			0,41
[2]	1,5—3,6	m²	0,20
[2]	3,6—16	m²	0,86
— cu tambur, atmosferice			
valoare medie [3]			0,65
[2]	1,8—5,4	m²	0,36
[2]	5,4—36	m²	0,63

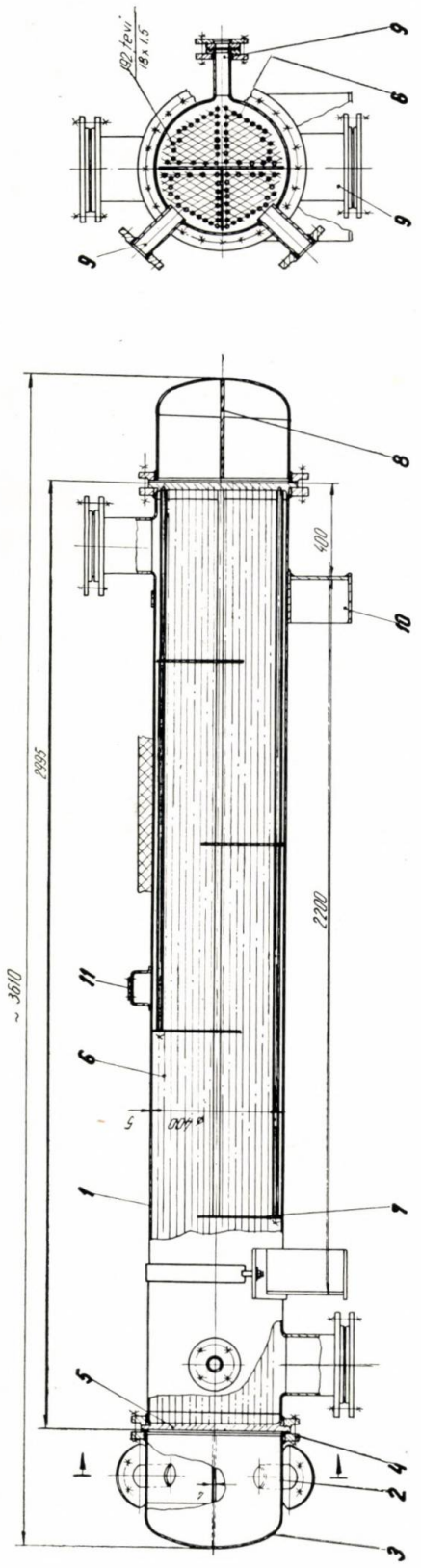


Fig. 4.

neesențiale, ca, de exemplu, alegerea unui alt tip de ștuț pentru termometru în timpul execuției utilajului, față de cel proiectat. Aceste erori variază între ± 3 și 4%.

Erorile de citire pot fi complet eliminate, dacă în locul estimării prin citire pe costogramă, estimarea se face prin calcul cu ajutorul formulei (1), indicîndu-se pentru fiecare categorie și tip de utilaj valorile C_0, m și limitele între care poate varia parametrul funcțional pentru o valoare constantă a lui m.

Considerăm că toate aceste erori nu prejudiciază estimarea valorii unui utilaj, cu atît mai mult cu cît, conform STAS-urilor în vigoare, se admite la greutatea reală a semifabricatelor (table, țevi, bare, profile etc.) o toleranță de pînă la $\pm$ 8% față de greutatea calculată.

Pentru estimarea corectă a valorii utilajelor în condițiile țării noastre, trebuie să dispunem de un material statistic corespunzător. Varietatea deosebit de mare de produse pe care industria chimică modernă le oferă astăzi tuturor sectoarelor de activitate implică o varietate corespunzătoare de tehnologii și, în mod implicit, de echipament industrial. Această situație a adus în mod inerent la o diversitate corespunzătoare de utilaje, care deși din punct de vedere funcțional se pot încadra într-un număr relativ redus de tipuri, între ele există unele mici deosebiri impuse de variația condițiilor de funcționare, care imprimă acestora de cele mai multe ori un caracter de unicat.

Ținînd seamă de acest specific, pentru estimarea corectă a valorii utilajelor din industria chimică o soluție ce apare comodă pentru titularii de investiții ar fi aceea a elaborării de către uzinele constructoare de utilaje a unor cataloage pe cît posibil complete, din care printr-o simplă consultare să se poată extrage prețul de achiziție corect al fiecărui utilaj în parte. Dar această soluție nu este rațională, și în final nici posibilă, datorită volumului uriaș de muncă, nejustificat, pe care o asemenea lucrare îl implică. Pentru a ilustra în mod succint numărul de prețuri pe care un asemenea catalog ar trebui să le conțină, este util să arătăm numărul de utilaje diferite posibile de un anumit tip, ținînd seamă de normativele în vigoare. Ca exemplu, alegem cel mai simplu caz, acel al recipientelor, la care, conform tabelei 2, se poate ajunge la 186 624 000 de utilaje diferite, respectiv la tot atîtea prețuri. La utilaje mai complexe, numărul de utilaje diferite posibile dintr-un același tip este și mai mare.

O analiză mai atentă a acestei situații duce în mod inerent la observația că numărul uriaș de utilaje diferite folosite în industria chimică este în ultimă analiză alcătuit dintr-un număr, prin comparație considerabil redus, de elemente componente comune. Astfel, toate utilajele de tip recipient, fără echipament în mișcare, ca: vase de depozitare, montejusuri, recipiente sub presiune, vase separatoare florentine, evaporatoare cu manta, evaporatoare cu peliculă, evaporatoare cu serpentine, evaporatoare tubulare, filtre cu rășini schimbătoare de ioni sau cu strat granulat, separatoare de picături, coloane și scrubere pentru purificarea și spălarea gazelor, coloane de

absorbție, coloane de adsorbție, coloane de rectificare cu umplutură, coloane de rectificare cu talere cu clopoței, coloane de rectificare cu talere perforate, deflegmatoare cu serpentină, deflegmatoare cu reflux, deflegmatoare cu șicană, deflegmatoare tubulare, schimbătoare de căldură cu serpentină, schimbătoare de căldură cu manta, schimbătoare de căldură tubulare, răcitoare cu umplutură, răcitoare cu manta, răcitoare cu serpentină, răcitoare tubulare, condensatoare cu manta, condensatoare cu serpentină, condensatoare tubulare, condensatoare barometrice, vase de cristalizare, vase de reacție, cu manta serpentină și fără agitator etc., și care ca număr de unitate diferite uzual depășesc ordinul milioanelor, sînt alcătuite din numai 15 elemente componente, conform tabelei 3.

Pornind de la această constatare, prețul oricărui utilaj se poate stabili cu multă operativitate prin însumarea prețurilor elementelor componente în funcție de caracteristicile și numărul acestora. Prețul fiecărui element component se stabilește de către uzinele constructoare de utilaje la preț de facturare, care poate fi folosit de proiectanți pe parcursul întocmirii documentației de proiectare.

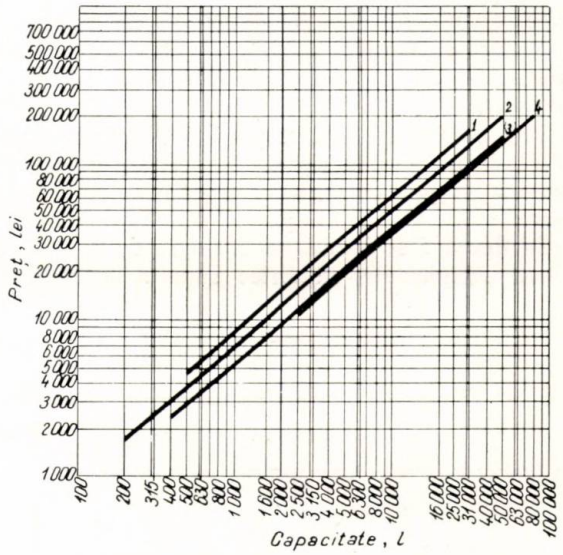


Fig. 5:
1 — raport $H/D = 0{,}63$; *2* — raport $H/D = 1$; *3* — raport $H/D = 4$; *4* — raport $H/D = 6{,}3$. Valorile din costogramă se referă la recipiente din oțel carbon.

Tabela 2

Recipiente cilindrice	Numărul	Cazuri posibile de recipiente	Observații
Capacități nominale uzuale	33		0,1; 0,125; 0,16; 0,2; 0,25; 0,32; 0,4; 0,5; 0,63; 0,8; 1,0; 1,25; 1,6; 2; 2,5; 3; 4; 5; 6,3; 8; 10; 12,5; 16; 20; 25; 32; 40; 50; 63; 80; 100; 125; 160 m^3
Diametre nominale uzuale	19		600; 700; 800; 1 000; 1 200; 1 400; 1 600; 1 800; 2 000; 2 200; 2 400; 2 600; 2 800; 3 000; 3 200; 3 400; 3 600; 3 800; 4 000 mm
Număr de recipiente diferite posibile		216	
Tipuri de funduri uzuale	3		plane, bombate, conice
Posibilități de combinare a fundurilor (capacelor)	5	$\frac{1\,080}{(216\times 5)}$	plat, plat; plat, bombat; bombat, bombat; plat, conic; bombat, conic.
Posibilități de montare a fundurilor (capacelor)	3	$\frac{3\,240}{(1\,080\times 3)}$	sudat — sudat; sudat — flanșat; flanșat — flanșat
Trepte de presiune uzuale conform normelor	12	$\frac{38\,880}{(3\,240\times 12)}$	1; 2,5; 3; 4; 6; 8; 10; 16; 20; 25; 32; 40 kgf/cm^2
Număr de posibilități de ștuțuri pe recipiente	10	$\frac{388\,800}{(38\,880\times 10)}$	intrare, ieșire, golire, aerisire, termometru, manometru, indicator de nivel, vizoare, guri de vizitare, 1—2 rezerve
Diametre nominale posibile de ștuțuri	20	$\frac{7\,776\,000}{(388\,800\times 20)}$	$D_n = 10. \ldots D_n = 250$ mm
Trepte de presiune uzuale pentru mantale de încălzire-răcire	8	$\frac{62\,208\,000}{(7\,776\,000\times 8)}$	1; 2,5; 3; 4; 6; 8; 10; 16
Număr de posibilități de ștuțuri pe manta	3	$\frac{186\,624\,000}{(62\,208\,000\times 3)}$	intrare — ieșire, golire, termometru

Ca exemplu de calcul în tabela 4 se indică alcătuirea prețului de facturare pentru un schimbător de căldură cu fascicul tubular, avînd o suprafață de transfer de 25 m², prețul indicat fiind loco uzină furnizoare.

Prin această metodă se pot stabili prețurile unor utilaje de un anumit tip și categorie, și cu ajutorul acestora se pot construi costogramele corespunzătoare.

În figura 5 se indică un exemplu de costogramă pentru recipientele cilindrice supuse la presiunea interioară de 10 kgf/cm² în construcții diferite, în funcție de raportul înălțime: diametru (H/D). Prețul în lei este dat în funcție de capacitatea recipientului și se referă la recipiente montate la beneficiar gata pentru a fi puse în funcțiune. Din examinarea acestei costograme rezultă în mod evident că pentru o aceeași capacitate de depozitare se obțin costuri diferite în funcție de raportul H/D, fapt care permite alegerea celui mai economic recipient atunci cînd necesitățile de ordin tehnologic nu impun alt raport H/D. În figura 6 se indică un exemplu de costogramă

Tabela 3

Denumirea elementului component	Parametrii funcționali	Prețul
Mantale cilindrice	Trepte de diametre de la 600 la 4 000 mm și trepte de presiune de la 1 la 40 kgf/cm²	lei/m
Capace și funduri:	Trepte de diametre de la 600 la 4 000 mm și trepte de presiune de la 1 la 40 kgf/cm²	lei/buc.
— plane neracordate	Trepte de diametre de la 600 la 4 000 mm și trepte de presiune de la 1 la 40 kgf/cm²	lei/buc.
— plane racordate	Trepte de diametre de la 600 la 4 000 mm și trepte de presiune de la 1 la 40 kgf/cm²	lei/buc.
— sferice neracordate	Trepte de diametre de la 600 la 4 000 mm și trepte de presiune de la 1 la 40 kgf/cm²	lei/buc.
— sferice racordate (mîner de coș)	Trepte de diametre de la 600 la 4 000 mm și trepte de presiune de la 1 la 40 kgf/cm²	lei/buc.
— elipsoidale	Trepte de diametre de la 600 la 4 000 mm și trepte de presiune de la 1 la 40 kgf/cm²	lei/buc.
— conice neracordate	Trepte de diametre de la 600 la 4 000 mm și trepte de presiune de la 1 la 40 kgf/cm²	lei/buc.
— conice racordate	Trepte de diametre de la 600 la 4 000 mm și trepte de presiune de la 1 la 40 kgf/cm²	lei/buc.
Cordoane de sudură:		lei/m
— cap la cap		
— de colț		lei/m
Racorduri:	Tipuri de etanșare (plane sau cu canal cu pană) trepte de diametre de la 10 la 500 mm și trepte de presiune de la 6 la 40 kgf/cm²	
— cu flanșe plate sudate		
— cu flanșe libere pe inel sudat		lei/buc.
— cu flanșe libere cu marginile răsfrînte		
Guri de vizitare:	Tipuri constructive, trepte de diametre de la 250 la 600 mm și de presiune de la 1 la 16 kgf/cm²	
— cu capac nerabatabil		lei/buc.
— cu capac rabatabil		
— cu deschidere rapidă		
Suporți pentru recipiente:	Trepte de sarcini pe suport de la 1 la 125 tf	lei/buc.
— laterali		
— tip șea		
Serpentine:	Trepte de diametre la țeavă de la 28 la 108 mm	lei/m²
— elicoidale		
— spirale		
Inele de rigidizare	Tipuri L.U. și T și trepte de diametre de la 600 la 4 000 mm	lei/buc.
Ferestre de observație	Mărimi	lei/buc.
Teci de termometru	Tipuri și mărimi	lei/buc.
Indicatoare de nivel:	Mărimi	lei/buc.
— cu tub de sticlă		
— cu tub de sticlă și bilă		
— cu sticlă Klinger		
Flanșe de aparat:	Tipuri de etanșare (plane sau cu canal și pană), trepte de diametre de la 600 la 4 000 mm și de presiune de la 1 la 40 kgf/cm²	
— plate sudate		
— plate cu inel sudat		lei/buc.
Fascicule tubulare:	Trepte de diametre de la 200 la 1 600 mm, dimensiuni de țevi de la 19 × 1,5 la 57 × 3, număr de țevi de la 18 la 1 330 buc., lungimi de fascicul de la 1 la 6 m	
— rigide		lei/buc.
— cu cap flotant		
Echipament interior pentru coloane:	Trepte de diametre de la 600 la 4 000 mm	lei/buc.
— cu talere perforate		
— talere cu clopoței		
— site		
— jgheaburi		
— grătare		
Placă de timbru	Tipuri de execuție	lei/buc.

Tabela 4

Poz.	Elemente componente	Bucăţi	Material	Preţ unitar, lei	Preţ total, lei
1	Manta cilindrică	1 (3 m)	Cu	A lei/m	3 × A
2	Tronson de manta	2 (0,15 m)	OL 38	A_1 lei/m	2 × 0,15 × A_1
3	Capac elipsoidal	2	OL 38	B lei/buc.	2 × B
4	Flanşă plată sudată de recipient	4	OL 38	C lei/buc.	4 × C
5	Placă tubulară ghidată în flanşă	2	Cu	D lei/buc.	2 × D
6	Ţeavă 18 × 1,5—3 000	192 (3 m)	Cu	E lei/m	3 × E
7	Şicană transversală	4	Cu	F lei/buc.	4 × F
8	Şicană frontală	2,5	OL 38	G lei/buc.	2,5 × G
9	Racorduri:				
	— cu flanşă plată sudată şi etanşare plană D_n—65	2	OLT 35 şi OL 38	H lei/buc.	2 × H
	— cu flanşă plată liberă pe inel sudat cu etanşare cu canal şi pană				
	D_n — 175	2	Cu şi OL 38	I lei/buc.	2 × I
	D_n — 50	1	OL 38	K lei/buc.	1 × K
10	Suport tip şea	2	OL 38	L lei/buc.	2 × L
11	Placă de timbru	1	—	M lei/buc.	1 × M

Preţ de facturare total utilaj loco uzină furnizoare:
$3 \times A + 0{,}3\, A_1 + 2 \times B; + 4 \times C + 2 \times D + 3 \times E + 4 \times F + 2{,}5 \times G + 2 \times H + 2 \times I + 1 \times K + 2 \times L + 1 \times M$ lei

pentru recipiente cilindrice pentru diferite trepte de presiuni interioare, fiecare curbă reprezentînd o anumită treaptă de presiune la un raport $H/D = 6{,}3$. Preţul în lei este dat în funcţie de capacitatea recipientului şi se referă la recipiente montate la beneficiar gata pentru a putea fi puse în funcţiune.

Dintr-o analiză a costurilor de montaj, transport, depozitare etc., respectiv a celorlalte cheltuieli care se adaugă la preţul de achiziţie al utilajului loco uzină furnizoare, a rezultat că aceste cheltuieli nu sînt direct proporţionale cu valoarea utilajului, ele avînd o pondere procentuală mai mare la utilaje mai mici, respectiv o pondere procentuală mai mică la utilaje mai mari. Această variaţie are ca efect faptul că exponentul m din ecuaţia (1) are valori diferite în cazul în care curba din costogramă se referă la preţul de achiziţie al utilajului loco uzină furnizoare, faţă de cazul în care preţul se referă la utilajul montat la beneficiar gata pentru a putea fi pus în funcţiune.

În figura 7 se indică un exemplu de costogramă pentru recipientele cilindrice supuse la presiuni interioare de pînă la 10 kgf/cm², în care curba inferioară reprezintă costul acestora loco uzină furnizoare în funcţie de capacitate, iar curba superioară reprezintă costul aceloraşi recipiente montate la beneficiar gata pentru a fi puse în funcţiune.

Variaţia tangentei unghiului dintre aceste curbe şi ordonată duce la concluzia că exponenţii arătaţi în tabela 1 diferă de la un tip de utilaj la altul, de la un material de construcţie la altul, de la faptul că este sau nu inclus costul montajului şi, în sfîrşit, de la o ţară la alta, în funcţie de condiţiile specifice ale ţării respective. De aceea, noi considerăm că valoarea acestui exponent trebuie determinată în condiţiile specifice ţării noastre pe fiecare tip de categorie şi utilaj în parte, pentru ca sursa de erori care poate interveni la estimare să se limiteze practic numai la erorile de citire.

Aplicarea în economia noastră a metodei de evaluare a costului utilajelor necesare industriei chimice cu ajutorul costogramelor construite prin însumarea costurilor elementelor componente, în funcţie de parametrii funcţionali ai utilajelor, prezintă în comparaţie cu metoda de estimare — folosită astăzi în lei/kg — următoarele avantaje:

— elimină munca de proiectare preliminară necesară determinării greutăţii utilajului respectiv pentru a putea aplica indicatorul lei/kg;

— stimulează realizarea de utilaje cu performanţe ridicate şi duce la economii de material întrucît costul nu se stabileşte în funcţie de greutatea aparatului, ci de performanţele funcţionale ale acestuia;

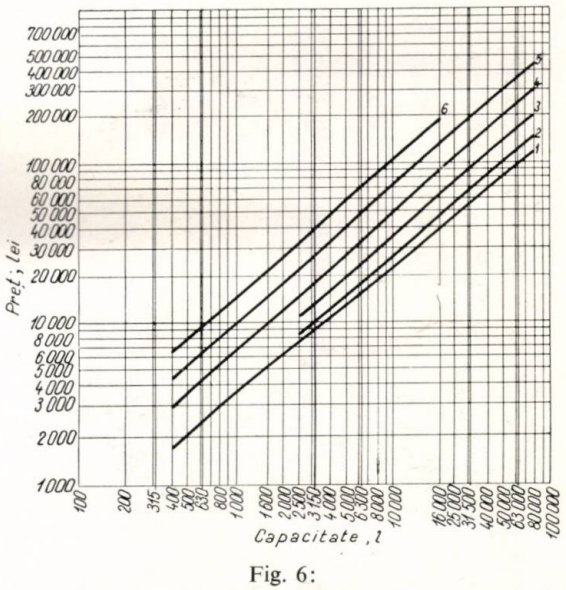


Fig. 6:
1 — recipient din OL pentru presiuni interioare pînă la 4 kgf/cm²;
2 — recipient din OL pentru presiuni interioare pînă la 6 kgf/cm²;
3 — recipient din OL pentru presiuni interioare pînă la 10 kgf/cm²;
4 — recipient din OL pentru presiuni interioare pînă la 16 kgf/cm²;
5 — recipient din OL pentru presiuni interioare pînă la 25 kgf/cm²;
6 — recipient din OL pentru presiuni interioare pînă la 40 kgf/cm².
Valorile din costogramă se referă la recipiente din oţel carbon.

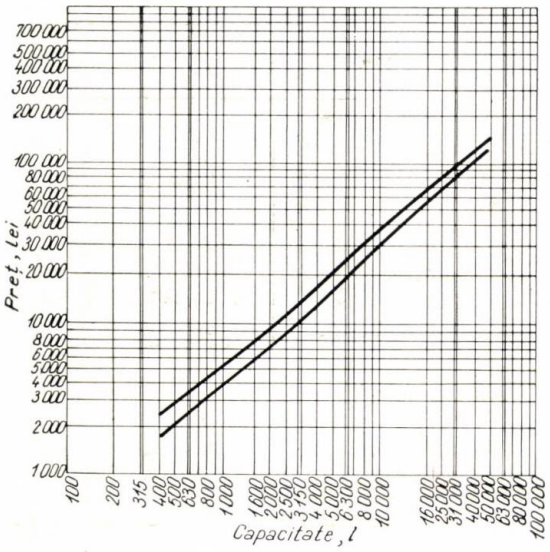


Fig. 7.

— se permite o corelare rațională a costurilor în funcție de capacitatea de producție pentru fiecare tip de aparat sau utilaj;

— se pot elimina unele anomalii accidentale ale prețului de achiziție atunci cînd acestea sînt determinate de o conjunctură locală sau de condiții subiective;

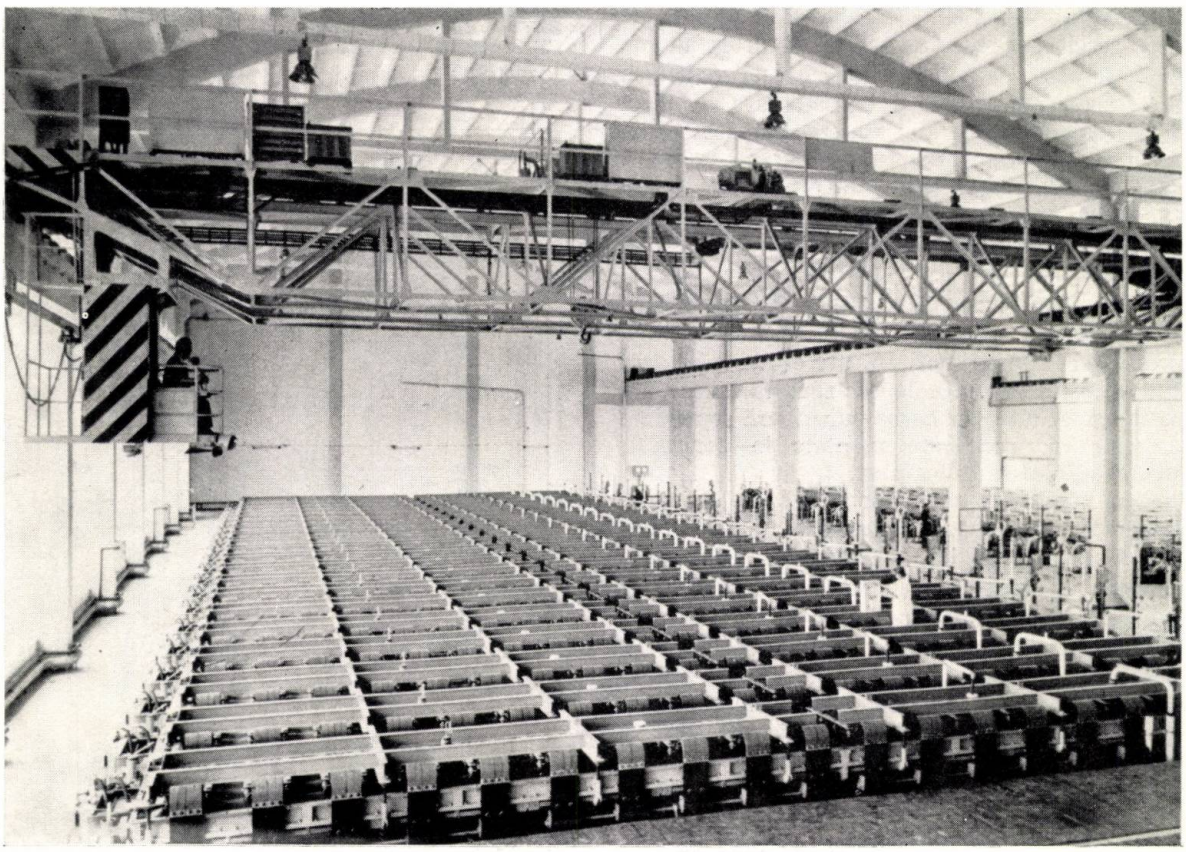
— se realizează un mijloc rapid de estimare a investițiilor folosind criterii unitare și prețuri unitare.

Pe baza costogramelor elaborate pentru utilajele chimice, pentru elemente de instalații, rețele, aparate de măsură și control, elemente de construcții etc. se poate trece la costogramarea unor obiecte complete care constituie anexele uzuale ale unei instalații chimice propriu-zise, ca: centrale de frig, centrale de ventilație, stații de recirculare a apei, stații de reglare a gazelor, stații de aer comprimat etc., costogramarea făcîndu-se tot pe parametrii funcționali ai acestor obiecte complete, prin însumarea valorilor elementelor componente întocmai ca și în cazul unei instalații chimice propriu-zise.

Considerăm că în măsura în care se vor elabora și ține la zi toate aceste costograme vom dispune de o metodă precisă, operativă și unitară de estimare a investițiilor în industria chimică.

Bibliografie

1. Baumgartner, F. N. și Richards, P. L. În: The Oil and Gas Journal, 14 decembrie 1964.
2. Bauman, H. C. Fundamentals of Cost Engineering in the Chemical industry 1964. Reinhold Publ. Corp. p. 364.
3. Kölbel, H. și Schultze, I. Projektierung und Vorkalkulation in der Chemischen Industrie, Springer Verlag 1960, p. 491.
4. Haselbarth, J. E. și Harris, H. M. În: Chem. Eng. Progr. **60**, nr. 12, dec. 1964, p. 23—25.



Instalația de electroliză de la Combinatul chimic—Borzești.

Noutăți tehnico-științifice

În R. P. Ungară s-a trecut la o producție experimentală de fibre sintetice pe bază de polipropilenă. Fibrele de polipropilenă sînt mai ieftine decît cele poliamidice, iar pe de altă parte sînt mai rezistente la uzură, făcîndu-le foarte potrivite pentru fabricarea anumitor țesături și în special a covoarelor. Încercările efectuate la fabrica de viscoză de la Nyergesujfalu permit trecerea fabricației de fibre de polipropilenă pe scară industrială.

În R. S. F. Iugoslavia s-au terminat lucrările de proiectare pentru instalațiile ce urmează a se construi pentru obținerea fosforului și a compușilor săi, în colaborare cu o firmă din S.U.A. Proiectele elaborate prevăd construirea următoarelor instalații: o instalație pentru obținerea fosforului elementar prin cuptor electric, de 25 000 kW, o instalație de aglomerare a rocilor fosfatice, o instalație de ardere a fosforului elementar pentru obținerea acidului superfosforic, o instalație pentru fabricarea fosfatului dicalcic și o altă instalație pentru obținerea tripolifosfatului de sodiu.

Cercetările în domeniul radiochimiei s-au dezvoltat considerabil în R. P. Ungară în decursul ultimilor cinci ani. În Ungaria cercetările în acest domeniu au fost începute în urmă cu 30 de ani de către prof. L. Imre. Ele au fost continuate la laboratorul de chimie fizică de la Universitatea din Debrețin. Aceste cercetări au putut fi extinse acum cinci ani, cînd a fost pus în funcțiune în cadrul Academiei de Științe ungare primul reactor nuclear. În prezent, cercetările în domeniul radiochimiei sînt duse atît în centrele Academiei și universitare cît și într-o serie de institute departamentale și se axează pe studiul mecanismelor de reacție. În R. P. Ungară aplicarea radioizotopilor în industrie a obținut unele succese. Astfel, Institutul de cercetări al industriei metalurgice a pus la punct cu succes o metodă de control cu ajutorul radioizotopilor, care a permis elaborarea unui proces continuu de prelucrare a bauxitelor la alumină. Institutul de cercetări pentru industria chimică de bază studiază cu ajutorul radioizotopilor stabilirea unui procedeu în întregime automatizat pentru fabricarea superfosfatului.
Aparate de măsură folosind radioizotopi sînt larg răspîndite în întreaga industrie chimică. Astfel, la Uzina chimică Borsod, asemenea aparate sînt folosite pentru controlul nivelului de clor lichid. De asemenea aparate de măsură cu ajutorul radioizotopilor sînt folosite pentru măsurarea continuă a grosimii plăcilor sau foilor în industria cauciucului și a materialelor plastice, în industria metalurgică, precum și în fabricarea stratificatelor din rășini sintetice.

În U.R.S.S. s-a pus la punct la sfîrșitul anului trecut un nou material sintetic de duritatea diamantului. Denumit Leningrad, după orașul în care acest nou material a fost elaborat, el are anumite proprietăți superioare diamantului. El este stabil pînă la temperaturi de 1 800°C, însă prezintă dezavantajul că este ușor friabil.

Pornind de la premisa că Luna este alcătuită în principal din silicați, o serie de oameni de știință din S.U.A. au inițiat anul trecut cercetări în vederea valorificării acestora și în principal în vederea obținerii de apă, oxigen, hidrogen, oxid de carbon, metan și acetilenă. Lucrările efectuate de cercetătorii firmelor Aerojet și Dorr Oliver, aparținînd programului de cercetări cosmice coordonat de NASA, au fost prezentate sub forma unor referate la un simpozion ținut la Boston în luna decembrie 1964, sub egida Institutului american de inginerie chimică. Într-unul dintre referate se prezintă rezultatele de laborator obținute printr-un procedeu carbotermic de preparare a oxigenului din silicați. Acest procedeu comportă trei faze:

— reducerea silicaților cu metan, cu formare de oxid de carbon și hidrogen;
— reducerea oxidului de carbon cu hidrogen, cu formare de metan și apă;
— electroliza apei, cu formare de oxigen și hidrogen.

Cel de-al doilea referat se axează de asemenea pe obținerea apei și pe valorificarea chimică a rocilor din Lună. În acest referat se precizează că prin reducerea silicaților la temperaturi înalte sînt posibile eliberarea oxigenului și obținerea unor metale ca subproduse. O altă variantă preconizată constă în obținerea de carburi cu prilejul reducerii silicaților cu carbon, carburi ce pot fi utilizate la fabricarea acetilenei.
Deși apar premature cercetările axate pe asemenea teme, selenologii consideră că problema obținerii oxigenului și a apei pe Lună trebuie rezolvată înainte ca omul să trebuie să locuiască perioade mai îndelungate în condițiile severe de pe Lună.

Cu prilejul celei de-a treia Conferințe asupra cauciucului sintetic care a avut loc la Londra în luna octombrie 1964, firma Hülls din R.F.G. a prezentat un referat cu privire la un nou procedeu pentru obținerea cauciucurilor stereospecifice. Noul procedeu permite menținerea unei viscozități mai reduse în timpul polimerizării, ceea ce duce la obținerea unei cantități mai mari de polibutadienă pe metrul cub de reactor, creîndu-se în paralel condiții satisfăcătoare de transfer termic și de creștere a vitezei de polimerizare. Prin noul procedeu, după oprirea polimerizării, adică după ce nu mai are loc nici o degajare de căldură, creșterea greutății moleculare are loc brusc, datorită unei reacții separate.

Noul procedeu folosește în fond o reacție uzuală de polimerizare, care în condiții normale duce la transformarea integrală a butadienei într-un polimer cu o viscozitate Mooney de 50, care este apoi lăsată să crească la 100—120, după oprirea polimerizării. Această reacție suplimentară se produce în modul următor: în momentul în care polimerizarea atinge valoarea finală dorită, sistemul de catalizatori este modificat prin adăugarea unui cocatalizator. Procedeul Ziegler aplicat pînă în acest moment se transformă într-un alt mecanism bazat pe principiul polimerizării cationice.

Simultan se produce instantaneu o înlănțuire controlată, care duce la o creștere a greutății moleculare fără a avea loc o gelificare sau o modificare a configurației sterice. Un sistem de catalizatori speciali este necesar pentru această nouă reacție, sistem din care unul dintre componenți există în catalizatorul de polimerizare inițial, așa încît pentru realizarea reacției este necesară numai introducerea celuilalt cocatalizator.

Pentru provocarea acestei reacții finale se pot folosi o serie mare de sisteme de catalizatori, ca de exemplu halogenură de alchilaluminiu-clorură de *terț*-butil. Alegerea sistemului de catalizatori și a modului de utilizare au o importanță determinantă pentru eficacitatea lor asupra diverșilor polimeri. Creșterea bruscă a greutăților moleculare prin acest tip de polimerizare cationică finală permite obținerea unor produse care pot fi ușor prelucrate.

Acest procedeu nu se limitează numai la obținerea cauciucului polibutadienic cu ajutorul catalizatorilor pe bază de cobalt, ci și a cauciucului poliizoprenic, a copolimerilor, precum și a altor polimeri înalți nesaturați, în soluție.

Cercetările efectuate de geologii chinezi au dus la concluzia că jumătate din teritoriul R. P. Chineze conține zăcăminte de petrol. În prezent s-au intensificat lucrările de prospecțiuni în regiunea din nord-vestul Chinei. În anul 1964 producția de țiței a R.P. Chineze a atins 7 mil. t.

În Italia se va construi o instalație industrială pentru fabricarea nitrilului acrilic din propilenă și amoniac pe baza unui procedeu nou pus la punct de SNAM. Capacitatea de producție a instalației este prevăzută a fi de 20 000 t/an.
În comparație cu procedeele existente, noul procedeu prezintă următoarele avantaje:
— propilena folosită ca materie primă nu trebuie să fie de înaltă puritate, un conținut de *n*-butilene chiar de peste 2% neafectînd randamentul reacției și nici puritatea produsului finit. Acest avantaj se reflectă în mod pozitiv în investițiile inițiale legate de purificarea materiei prime;
— catalizatorul folosit este diferit de cel aplicat în procedeul Sohio, și este alcătuit în principal din oxizi de vanadiu, molibden și bismut. Acest catalizator a permis în fază-pilot realizarea unor consumuri specifice de 1,15 t propilenă și 0,5 t amoniac pe tona de nitril acrilic.
Se afirmă că în prezent SNAM cercetează o perfecționare a actualilor catalizatori, în vederea reducerii consumurilor specifice atinse.
Problema-cheie în obținerea nitrilului acrilic prin acest procedeu există din construcția reactorului, în care catalizatorul este așezat în strat fix, datorită necesității de a menține reacția exotermă la temperaturi cuprinse între 450 și 550°C. Oxigenul necesar reacției se obține din aer. La un mol de amoniac și un mol de propilenă sînt necesari 1,5 moli aer. Ca subproduse rezultă în principal acetonitrilul și acidul cianhidric. De asemenea, rezultă cantități mici de acetonă, acroleină, oxid de carbon și acetaldehidă. Separarea acrilonitrilului din masa de reacție are loc prin distilare. Pentru obținerea acrilonitrilului de o puritate corespunzătoare fibrelor, a unui acetonitril de înaltă puritate și pentru recuperarea acidului cianhidric se efectuează o distilare extractivă.

În Franța se preconizează trecerea la scară industrială a fabricației poliformaldehidei din trioxan prin acțiunea ionizantă a radiațiilor. Extinderea utilizărilor rășinilor sintetice de tipul poliformaldehidei a determinat încă din 1957 inițierea unor cercetări pentru obținerea acestora cu ajutorul radiațiilor.

Anul trecut a început industrializarea unui nou copolimer cu proprietăți intermediare între elastomeri și plastomeri. Noul copolimer pe bază de etilenă-acetat de vinil se deosebește de vechii copolimeri de același tip folosiți ca aditivi în industria lacurilor și ca adezivi prin faptul că au proprietăți diferite datorită unui conținut mai redus în acetat de vinil. Din punctul de vedere al flexibilității și al moliciunii, noul copolimer se aseamănă cu cauciucul, dar poate fi prelucrat prin injecție fără vulcanizare sau plastifiere. Datorită acestor proprietăți se apreciază că noul copolimer va concura în multe domenii de utilizare actuale policlorura de vinil plastifiată, precum și diferite sorturi de cauciuc.
Principalele avantaje ale copolimerului etilenă-acetat de vinil — denumit EVA — constau în menținerea flexibilității la temperaturi joase și într-o rezistență la ozon superioară multor sorturi de cauciuc. Copolimerul EVA prezintă o bună rezistență la majoritatea solvenților uzuali, incluzînd glicerina, glicolii și alcoolii. Acest copolimer este, însă, atacat de solvenții clorurați, acetona și alcoolii, xilenul și compușii similari. El se comportă însă satisfăcător în prezența acizilor minerali și alcaliilor concentrate. Densitatea copolimerului EVA depinde în principal de conținutul de acetat de vinil și numai în mică măsură de gradul de cristalinitate. Copolimerul se comportă foarte bine la acțiunea luminii, a aerului cald și a aburului. El poate fi prelucrat împreună cu alți elastomeri, obținîndu-se produse cu proprietăți speciale. În aceste cazuri se utilizează aditivi folosiți în sistemul de vulcanizare cu peroxizi. De asemenea, se poate îngloba negru de fum pînă la 80% din greutate, sau alte materiale inerte pînă la 200 părți pentru 100 părți polimer. În aceste cazuri se recomandă folosirea a 0,5—2 părți acid stearic și polipropilenglicol pînă la maximum 30%.
Anumite tipuri de copolimer EVA posedă o bună rezistență la căldură, suportînd temperaturi de 170—180°C pentru un timp 1—2 săptămîni și chiar 200°C timp de cîteva zile. Rezistențe mecanice bune se obțin și la temperaturi coborîte. Pentru obținerea unor proprietăți electroizolante corespunzătoare se folosește ca adaos talc sau caolin. Copolimeri de tipul etilen-acetat de vinil se industrializează în prezent în S.U.A. și R.F.G.

În Japonia, producția de policlorură de vinil a crescut rapid în ultimul deceniu, ocupînd în anul 1964 primul loc în producția de materiale plastice, cu 400 000 t. Inițial, creșterea producției a fost determinată de costul relativ redus al acetilenei din carbid și a cantităților mari de clor disponibil în Japonia acum un deceniu. Pentru a face, însă, față cerințelor mereu în creștere de policlorură de vinil și concurenței producătorilor străini, pe de o parte, și faptului că prețul energiei electrice a crescut în Japonia scumpind astfel acetilena din carbid, iar clorul nu a mai fost excedentar, cercetătorii japonezi s-au orientat spre noi baze de materii prime mai ieftine.
Dintre acestea, procedeul Kureka, care pornește de la un amestec de acetilenă și etilenă obținut din fracțiuni petroliere ușoare prin cracare la temperatură înaltă sau prin ardere parțială, pare să prezinte cel mai mare interes. În luna februarie 1964, la Nakoso, a fost pusă în funcțiune o instalație cu o capacitate de producție de 30 000 t. Această uzină cuprinde următoarele secții:
Secția de cracare a fracțiunii petroliere. Ca materie primă se folosește o fracțiune cu punct inițial de fierbere 34°C și cu punct final de fierbere 122°C. 90% din produs distilă pînă la 82,5°C. Instalația constă dintr-o cameră de combustie cu mai multe arzătoare, în care materia primă preîncălzită inițial la 500°C este arsă parțial cu ajutorul oxigenului, temperatura gazelor rezultată atingînd 2 000°C. În camera de reacție situată la partea inferioară a camerei de combustie are loc o cracare parțială a hidrocarburilor, rezultînd în final un amestec de gaze cu următoarea compoziție: 2,67 N_2; 1,0 O_2; 28,61 H_2; 13, 24 CO; 10,98 CH_4; 21,08 CO_2; 9,10 C_2H_2; 10,75 C_2H_4; 0,99 hidrocarburi superioare; 1,05 moli% hidrocarburi aromatice.
Raportul etilenă: acetilenă este controlat în limita 1:1 pînă la 1:1,2. Randamentul în etilenă plus acetilenă este cuprins între 48 și 53% în greutate din benzina folosită ca materie primă.
Gazele rezultate sînt spălate cu apă pentru eliminarea gudroanelor și a carbonului, și apoi trimise la secția de purificare, în care sînt comprimate la 6—7 at și răcite la —20°C pentru separarea hidrocarburilor aromatice și a apei. Hidrocarburile superioare sînt eliminate cu ajutorul unei coloane de stripare, în care adsorbția se face în dicloretilenă.
Secția de preparare a clorurii de vinil din acetilenă. Gazele purificate sînt amestecate cu acidul clorhidric provenit de la cracarea dicloretilenei și introduse într-un reactor în care are loc, în prezența clorurii de mercur drept catalizator, formarea clorurii de vinil din acetilenă și acid clorhidric, cu un randament de 95—98% față de acetilenă și de peste 99% față de cantitatea de acid clorhidric folosită. Clorura de vinil este separată din amestecul de gaze prin absorbție și desorbție din dicloretilenă.
Secția de clorurare a etilenei. Etilena rămasă în gaze este clorurată la dicloretilenă folosind ca mediu de reacție dicloretilena și drept catalizator clorura ferică, la presiuni de 4—5 at și la temperaturi cuprinse între 50 și 70°C. Reacția decurge cu un randament de 95—98% față de etilena din gazele de cracare și de 99% față de clor. Gazele reziduale rămase după reacția de clorurare sînt folosite drept combustibil.
Dicloretilena rezultată este purificată prin distilare.
Secția de cracare termică a dicloretilenei. Dicloretilena este supusă unei cracări termice la 7 at și 450 — 550°C, cu un randament per trecere de 60%.
Produsele de cracare conținînd un amestec de clorură de vinil, acid clorhidric și dicloretilenă nereacționată sînt trecute într-o instalație de separare a acidului clorhidric, care este trimis la secția de fabricare a clorurii de vinil din acetilenă. Amestecul de clorură de vinil și dicloretilenă nereacționată este supus unei noi separări, dicloretilena fiind reciclată, iar clorura de vinil amestecată cu cea provenită din acetilenă și acid clorhidric. Consumurile specifice pentru obținerea unei tone de clorură de vinil prin acest procedeu sînt următoarele:

— Fracțiune de petrol — 0,930 t.
— Clor — 0,615.
— Energie electrică — 0,219 kWh.
— Abur — 2,1 kg.
— Manoperă — 10 oameni/schimb pentru o instalație de 20 000 t/an.
— Volumul investițiilor — 4 150 000 dolari.

Instalația descrisă a început să fie construită în luna octombrie 1962. În luna februarie 1964 uzina a fost pusă în funcțiune, iar în luna mai instalația a atins parametrii proiectați.

P. Schwartz

Avantajele utilizării propilenei în locul amestecului propan-propilenă în instalațiile frigorifice de mare capacitate

În literatura de specialitate este indicată posibilitatea utilizării propanului ca agent frigorific. Avînd un indice adiabatic mic [1,3] și o greutate specifică a vaporilor mai mare decît a amoniacului, acesta se pretează la o comprimare cu mașini rotative, în special turbocompresoare. Întrucît turbocompresoarele au un randament superior la debite mari, rezultă că propanul poate fi utilizat cu succes ca agent frigorific în instalațiile frigorifice de mare capacitate.

Întrucît în țara noastră din instalațiile de fracționare a gazelor rezultă amestecuri de propan-propilenă în proporții diferite, prezintă interes o analiză a comportării acestor amestecuri (și la limită a propilenei pure) în calitate de agenți frigorifici.

În tabela 1 se prezintă cîteva caracteristici pentru propan și propilenă, importante din punct de vedere termodinamic.

În condiții de temperatură egală fiecare kilogram de propilenă asigură o capacitate frigorifică mai mare decît propanul, după cum urmează:

— la evaporare: $\frac{97,4-95,33}{95,33} \cdot 100 = 2,18\%$;

— la condensare: $\frac{75,99-72,1}{75,99} \cdot 100 = 5,13\%$.

Propilena avînd o viscozitate mai mică decît a propanului determină, pe de o parte, pierderi hidraulice mai mici în conducte și aparate și, pe de altă parte, o fierbere mai intensă la evaporare, ceea ce are o mare importanță pentru schimbul de căldură de la agent la sola cu care se transportă căldura la secțiile consumatoare de frig.

Dacă ne referim la instalația frigorifică Sylva-Wanda din cadrul Combinatului de cauciuc sintetic și produse petrochimice din orașul Gheorghe Gheorghiu-Dej, utilizarea unui amestec bogat în propilenă determină un spor însemnat de capacitate frigorifică fără a fi necesare modificări constructive. Acest spor se poate obține prin utilizarea rezervei existente în turbocompresoare, în ceea ce privește raportul de compresiune dintre presiunea de refulare și cea de aspirație. Turbocompresoarele pot lucra fără nici un fel de neajunsuri cu un raport de compresiune $\varepsilon = 5,65$. Pentru condensarea propanului curat este suficient un raport de compresiune $\varepsilon_{propan} = \frac{13,2}{2,66} = 4,95$, corespunzător unei temperaturi de evaporare de $-18°C$ și unei temperaturi de condensare de $+37°C$, așa cum prevede proiectul.

În cazul utilizării propilenei ca agent frigorific și păstrînd aceeași temperatură de condensare se poate atinge o temperatură de evaporare de $-23,5°C$ (căreia îi corespunde o presiune pe aspirație de 2,8 ata). În acest caz, coeficientul de compresiune va fi $\varepsilon = \frac{15,5}{2,8} = 5,55$, adică mai mic decît cel admisibil pentru o funcționare stabilă (5,65).

La o temperatură de evaporare mai scăzută se obține posibilitatea supraîncălzirii vaporilor de propilenă în evaporatoare de la $-23,5$ la $-18°C$, ceea ce determină o creștere a căldurii evacuate din solă cu 2,4 kcal/kg (diferența entalpiilor vaporilor de propilenă la aceste temperaturi).

Rezultă un spor de capacitate de $\frac{2,4}{72,1} \cdot 100 = 3,34\%$.

Tabela 1

Nr. crt.	Parametrul	U/M	Propan	Propilenă	Surse
1	Greutate specifică lichid, $-20°C$	kg/m³	555,5	573,5	[2]
2	Volum specific vapori, $-20°C$	m³/kg	0,182	0,150	[2, 3]
3	Volum specific vapori, $+40°C$	m³/kg	0,034	0,028	[2, 3]
4	Căldură latentă la evaporare, $-20°C$	kcal/kg	95,33 (96,35)*	97,4	[3, 4]
5	Căldură latentă la condensare, $+40°C$	kcal/kg	75,99 (74,21)*	72,1	[3, 4]
6	Căldură specifică, c_p, $+25°C$	kcal/kg	0,39	0,364	[3]
7	Viscozitate cinematică	cSt	0,66	0,57	[3]
8	Viscozitate dinamică	cP	0,43	0,38	[3]

* Datele din paranteze sînt luate după « Diagram für Propan » ale lui Plank (1942) și diferă de cele din alte surse [2] și [3].

Cumulînd sporurile de capacitate frigorifică rezultate la evaporare, la condensare și prin utilizarea rezervei de comprimare se obține un spor total de 10,65%.

La consumul mediu de 22 000 000 kcal/h aceasta ar reprezenta un spor de 2 343 000 kcal/h, care se obține fără cheltuieli, numai prin utilizarea propilenei în locul propanului.

Concluzii

— Propilena este un agent frigorific superior propanului, avînd o căldură latentă de evaporare mai mare și o căldură latentă la condensare mai mică.

— Utilizarea propilenei determină pierderi de presiune mai mici la circulația prin conducte, întrucît are o viscozitate mai mică decît a propanului.

— Procesul de fierbere al propilenei decurge mai intens decît al propanului, ceea ce determină un schimb de căldură superior.

— Utilizarea propilenei în locul propanului duce la un spor teoretic de capacitate de 10,65% fără a atrage după sine și cheltuieli suplimentare. Menționăm că practic prin utilizarea unui amestec cu 50% propilenă s-a obținut un spor de capacitate de circa 10%.

— În cazul utilizării unor amestecuri de propan și propilenă avantajele menționate se reduc la zero, o dată cu creșterea concentrației în propan.

Bibliografie

1. * * * Diagrama $i-p$ pentru propilenă, Praga, 1961.
2. Komarov, N. S. Spravocinik holodilscika, Moscova, 1962.
3. * * * Fiziko-himiceskie svoistva uglevodorodov, Moscova, 1960.
4. Plank R. Diagrama $T-S$ pentru propan, 1942.

H. W. Unterman

DETERMINAREA COLORIMETRICĂ A GRISEOFULVINEI

Pentru determinarea cantitativă a griseofulvinei se folosesc cu precădere metodele fizico-chimice de analiză: spectrofotometria în ultraviolet [1—6], analiza fotofluorometrică [7, 8], cromatografia pe hîrtie [9] sau pe coloană [10], metoda diluţiei izotopice a griseofulvinei marcate cu ^{36}Cl [11], polarografia [12], analiza colorimetrică [13]. După Farmacopeea britanică, ediţia 1963, griseofulvina se analizează spectrofotometric la 291 μm. Metoda colorimetrică menţionată [13] se bazează pe cuplarea griseofulvinei cu diverşi diazocompuşi, după o prealabilă hidroliză alcalină la cald.

În cursul cercetărilor întreprinse în vederea stabilirii unor metode simple şi rapide de dozare a griseofulvinei, s-a stabilit că griseofulvina dizolvată într-un solvent adecvat (metanol, dimetilformamidă) formează o coloraţie galben-oranj, prin încălzire cu o soluţie apoasă de hidrazidă a acidului izonicotinic (HIN) în mediu alcalin. Coloraţia formată este proporţională cu cantitatea de antibiotic prezentă, astfel încît reacţia de culoare poate servi în scop analitic. De altfel, HIN este descris în literatură de specialitate ca reactiv de culoare pentru 3-ceto-steroizi, servind şi la dozarea colorimetrică a colchicinei şi a derivaţilor săi [14].

Partea experimentală

Experienţele preliminare în care s-au stabilit condiţiile optime necesare (agentul alcalinizant şi concentraţia acestuia, durata de încălzire, raportul dintre reactanţi etc.) au permis elaborarea unei metode de analiză, aplicabilă pentru dozarea griseofulvinei produs finit sau din forme medicamentoase (tablete).

Reactivi necesari. Soluţie 10% HIN se încălzeşte la 50—60°C pentru dizolvare, după care se răceşte. Reactivul poate fi păstrat 6—8 zile la temperatura camerei; NaOH 1 *n*; dimetilformamidă p.a.

Trasarea curbei-etalon. Se cîntăresc cu precizie 25 mg griseofulvină standard (s-a folosit griseofulvină Hoechst pură) şi se dizolvă în 100 ml dimetilformamidă. Din soluţia obţinută se pipetează în cinci eprubete gradate de 30 ml ($\varnothing = 15$ mm, $l = 240$ mm) succesiv cîte 1; 0,7; 0,5; 0,3 şi 0,2 ml. Se completează pînă la 1 ml volumul ultimelor patru eprubete cu solvent. Se adaugă cîte 1 ml soluţie HIN şi 0,25 ml NaOH 1 *n*. Se încălzeşte pe baie de apă în fierbere 20 min, se răceşte în curent de apă şi se aduce volumul la 25 ml cu apă distilată. Se măsoară extincţiile soluţiilor galbene obţinute ($\lambda_{max} = 420$ μm, fig. 1), în decurs de 20 min, după prealabila uniformizare a culorii prin uşoară agitare, la fotocolorimetrul ΦEK—M pe filtrul nr. 3 (albastru), sau la Pulfrich pe filtrul violet. În martor, soluţia de griseofulvină se înlocuieşte cu 1 ml solvent pur, în rest procedîndu-se la fel ca şi cu probele. Rezultatele obţinute se înscriu grafic (fig. 2). Legea Beer este respectată între limitele 50—275 γ griseofulvină/ml soluţie de analizat (2—11 γ/ml soluţie finală colorată). Abaterea de la linia dreaptă între limitele de concentraţie menţionate este de ± 0,5%. Dozarea griseofulvinei pure (vrac) se face în modul arătat anterior.

Dozarea griseofulvinei din tablete « Likuden »

O tabletă se mojarează fin, apoi se extrage cu 50 ml dimetilformamidă, agitînd energic 10—15 min. Se îndepărtează prin filtrare ingredientele nedizolvate. Din soluţia limpede rezultată se transferă 1 ml într-un balon cotat de 25 ml şi se completează la semn cu solvent pur. Din această soluţie se ia în lucru 1 ml, analiza efectuîndu-se în modul descris (se fac probe duble, luîndu-se media rezultatelor). Dacă conţinutul de antibiotic din tablete este mai mare de 250 mg, se vor face diluţiile necesare, modificînd în mod corespunzător formula de calcul.

Conţinutul de antibiotic *C* din tableta analizată se determină cu ajutorul relaţiei:

$$C = \frac{a \cdot 25 \cdot 25 \cdot 50}{1.1\,000} = 31{,}25\ a,$$

în care *a* reprezintă concentraţia corespunzătoare extincţiei citită pe curba-etalon (γ/ml soluţie colorimetrată). Durata totală a unei analize este de circa o oră.

Prin metoda stabilită s-a analizat conţinutul de griseofulvină din cîteva tablete Likuden aflate în comerţ. Paralel, pentru verificare, s-au analizat tabletele şi cu ajutorul metodei spectrofotometrice [1]. Rezultatele (medie a patru determinări) sînt redate în tabela 1. Din această tabelă rezultă că prin cele două metode se obţin rezultate apropiate, diferenţa dintre rezultate fiind de maximum ± 4%.

Tabela 1

Nr. crt.	Metoda colorimetrică			Metoda spectrofotometrică		
	găsit, mg	faţă de cant. prescrisă		găsit, mg	faţă de cant. prescrisă	
		mg	%		mg	%
1	228,12	−21,88	−8,75	238,19	−11,81	−4,72
2	264	+14	+5,60	266	+16	+6,4
3	246	− 4	−1,60	254	+ 4	+1,60
4	244,85	− 5,15	−2,60	257,60	+ 7,60	+3,04
5	252,60	+ 2,60	+1,04	255,60	+ 5,6	+2,24
6	234,80	−15,2	−6,08	226,8	−23,2	−9,28
7	255	+ 5	+2	248,60	− 1,4	−0,56
8	258	+ 8	+3,20	256	+ 6	+2,40
9	246	− 4	−1,60	251	+ 1	+0,40
10	246	− 4	−1,60	242*	− 8	−3,20
11	250	0	0,0	241,87*	− 8,13	−3,25

* Probe analizate după Farmacopeea britanică, ediţia 1963.

Discuţii

Metoda descrisă nu poate servi pentru dozarea griseofulvinei din lichidele de fermentaţie, datorită impurităţilor care interferă.

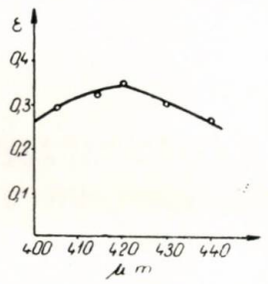


Fig. 1. Curba de absorbţie a produsului colorat (spectrofotometru CΦ4, cuvele 1 cm; $C = 8$ γ/ml).

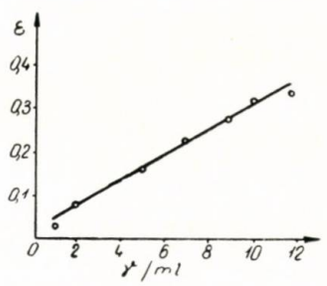


Fig. 2. Curba-etalon. Fotocolorimetrul ΦEK—M. Filtrul nr. 3, cuvele 20 mm.

Reacţia de culoare cu HIN poate servi şi pentru identificarea griseofulvinei. Alte antibiotice care se prezintă tot sub formă de pulbere albă nu dau coloraţie (penicilina G, viomicina, kanamicina, eritromicina-bază sau lactobionat) sau dau o coloraţie mult mai slabă decît griseofulvina (streptomicina, dihidrostreptomicina, procain-penicilina, penicilina V, polimixina). Această reacţie de identificare (limita de sensibilitate 3γ) este mai sensibilă decît alte reacţii descrise în literatura de specialitate [15, 16] (sensibilitate 50—100γ), putînd fi efectuată pe scară micro în felul următor: într-o microeprubetă se introduc succesiv o picătură soluţie de griseofulvină, o,1 ml HIN 10% şi o picătură NaOH 1 *n*. Se încălzeşte pe baie de apă în fierbere 10—20 min (paralel se face şi un martor pentru comparaţia culorii). Coloraţia formată este în funcţie de concentraţie: oranj la concentraţii > 25 γ, galben-lămîie sub 25 γ.

Reacţia de culoare are loc şi cu hidrazida acidului nicotinic sau cu compuşi înrudiţi structural, ca hidrazida acidului 4-sulfonamidofenoxiacetic, coloraţia fiind însă mai slabă decît cu HIN. Prin acidularea complexului colorat coloraţia dispare, la fel ca şi în cazul colchicinei [14].

Concluzii

A fost stabilită o metodă simplă şi rapidă de dozare colorimetrică a griseofulvinei din produsele pure şi din tablete. Metoda se bazează pe coloraţia pe care o formează griseofulvina cu hidrazida acidului izonicotinic, în mediu alcalin, la cald. Reacţia de culoare poate servi şi pentru identificarea griseofulvinei în prezenţa altor antibiotice.

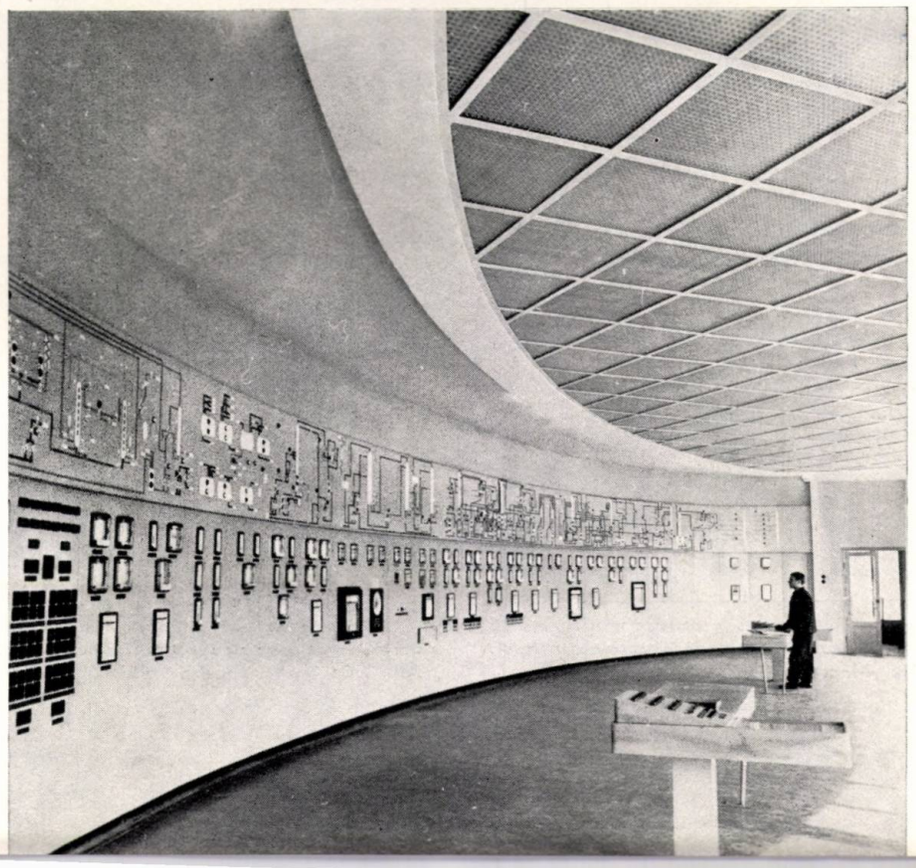
Bibliografie

1. Ashton, G. C. şi Brown, A. P. În: The Analyst, **81**, nr. 961, 1956, p. 220—224.
2. Daly, C. În: Analyst, **86**, nr. 1 019, 1 961, p. 129—131.
3. Efimova, S. V. şi Markovici, A. V. În: Voprosî med. himii, **9**, nr. 4, apr. 1963, p. 429—433.
4. Komunarskaia, A. D. În: Antibiotiki, **9**, nr. 1, ian. 1954, p. 28—29.
5. Holbrook, A. ş.a. În: The Journ. of Pharm. and Pharmacology Supplement **15**, 1963, p. 270 T — 273 T.
6. Crowdy, S. H. ş.a. În: Biochem. J., **72**, nr. 2, febr. 1959, p. 230—241.
7. Bedford, C. ş.a. În: Nature, **184**, supl. 1959, nr. 4 683, p. 364—365.
8. Eisenbrandt, C. În: Die Pharmazie, **19**, nr. 6, iun. 1964, p. 406—407.
9. Mizsei, A. şi Szabo, A. În: Acta pharm. Hungaricae, **32**, nr. 1, ian. 1962, p. 30—36.
10. Holbrook, A. ş.a. În: The Journ. of Pharm. and Pharmacology Supplement **15**, 1963, p. 274 T — 277 T.
11. Ashton, G. A. şi Brown, A. P. În: The Analyst, **81**, nr. 961, 1956, p. 228—231.
12. Kádár-Pauncz, J. În: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **35**, nr. 3, mart. 1963, p. 297—299.
13. Mizsei, A. şi Szabò, A. În: Nature, **196**, nr. 4 860, 1962, p. 1 199—1 200.
14. Pesez, M. În: Ann. pharm. franc. **15**, nr. 11, noiemb. 1957, p. 630 — 634.
15. Laubie, H. În: Bull. Soc. Pharm. Bordeaux, **99**, 1960, p. 4.
16. Szücs, O. În: Gyógyszerészet, **5**, nr. 8, aug. 1961, p. 288—291 (C.Z. **133**, nr. 28, 1962, p. 10 188).

Primit în redacţie la 09.07.1964

Serviciul de cercetări, Fabrica de antibiotice — Iaşi

Tabloul de comandă a instalaţiei de stiren de la Combinatul de cauciuc sintetic şi produse petrochimice din oraşul Gheorghe Gheorghiu-Dej.



Th. I. Pirtea

Metode noi pentru determinarea gravimetrică a cadmiului și plumbului

S-a arătat anterior că în prezența sulfocianurii de amoniu, α,α′-dipiridilul formează — ca și *o*-fenantrolina — cu ionii Cu^{2+} [1], Co^{2+}, Zn^{2+} [2] și Mn^{2+} [3] precipitate unitare, stabile și greu solubile, care pot fi utilizate pentru determinarea gravimetrică a acestor elemente.

În prezenta lucrare se arată că acest reactiv poate fi utilizat și pentru determinarea gravimetrică a cadmiului și plumbului, sub forma combinațiilor:

$$[Cd(C_{10}H_8N_2)]\,(SCN)_2 \text{ și } [Pb(C_{10}H_8N_2)]\,(SCN)_2.$$

Reacțiile corespunzătoare sînt suficient de sensibile pentru o determinare gravimetrică. Se pot recunoaște pînă la 4 μg Cd/ml, respectiv 25 μg Pb/ml. Precipitatele obținute sînt cristaline, se pot filtra și cîntări imediat, după o prealabilă spălare cu alcool și eter absolut și uscare, timp de 5—10 min, în exsicatorul de vid. De aceea, aceste metode necesită puțin timp de lucru. Cu excepția numai a cîtorva metode cunoscute pînă în prezent, din care menționăm metodele pentru determinarea gravimetrică a cadmiului și plumbului sub forma combinațiilor $[Cd\ Py_2]\,(SCN)_2$ [4] și, respectiv, PbSCNOH [5], în care precipitatele sînt spălate cu alcool, eter și uscate în exsicatorul de vid, majoritatea celorlalte metode care folosesc diverși reactivi organici recomandă ca, după precipitare, filtrarea să se facă după una sau mai multe ore, iar uscarea precipitatelor să se facă în etuvă, ceea ce necesită mai mult timp de lucru [6, 7, 8, 9, 10, 11].

Metodele noi propuse pot fi utilizate și pentru determinarea cadmiului, respectiv a plumbului, cînd se află în prezența elementelor Na, K, NH_4^+, Ca, Sr, Ba, Mg, Be, Sc, Al și Cr.

Prepararea reactivului. Pentru determinarea cadmiului, se dizolvă 2—3 g α,α′-dipiridil în *cît mai putin acid clorhidric diluat* (1—2%), sub puternică agitare și apoi se completează cu apă distilată pînă la 100 ml. Soluția reactivului are astfel o concentrație de 2—3%, iar $pH \simeq 3-4{,}5$.

Pentru determinarea plumbului, reactivul se prepară în mod similar, cu singura deosebire că pentru dizolvarea α, α′-dipiridilului se întrebuințează *acidul azotic diluat*.

Modul de lucru pentru determinarea cadmiului. Soluția slab acidă ($pH \simeq 3-5$) de $CdCl_2$ se aduce la 30—40 ml. Se încălzește pînă la 60—70°C, se adaugă 1 g NH_4SCN, în stare solidă, și apoi 5—15 ml soluție de reactiv, astfel ca acesta să fie în oarecare exces. Se continuă încălzirea pînă aproape de fierbere și apoi se răcește imediat, într-un curent de apă, pînă la temperatura obișnuită (aprox. 10—15 min). Se încearcă dacă precipitarea a fost completă și se filtrează printr-un creuzet de porțelan A_3, utilizînd pentru spălare o soluție care conține 1 g NH_4SCN și 2 ml soluție reactiv, la 100 ml apă distilată. Apoi se spală de 4—5 ori cu cîte 1—1,5 ml dintr-un amestec format din o parte alcool absolut și patru părți eter absolut, turnat cu o pipetă de-a lungul pereților creuzetului și apoi de trei ori cu cîte 1 ml eter absolut. Se usucă timp de 5—10 min în exsicatorul de vid și se cîntărește.

În stare uscată combinația corespunde la formula:

$$[Cd\ (C_{10}H_8N_2)]\,(SCN)_2 \,.\, F = 0{,}29225.$$

Observație. Soluția de analizat trebuie să conțină neapărat 1—1,25 g NH_4SCN la 30—40 ml soluție. Altfel, precipitarea nu este completă.

În tabela 1 se arată unele dintre rezultatele obținute.

Modul de lucru pentru determinarea plumbului. În soluția slab acidă (acid azotic), care conține azotat de plumb $Pb(NO_3)_2$, adusă la 25—40 ml, se adaugă 1 g NH_4SCN pentru 25 ml soluție de analizat și, respectiv, 2 g NH_4SCN pentru 40 ml și apoi, imediat, tot la temperatura obișnuită, 5—15 ml soluție reactiv de *azotat de α, α′-dipiridil*, așa ca să se găsească în oarecare exces. După aceasta, se încălzește pînă la ușoară fierbere, timp de 2—3 min, agitîndu-se cu o vergea de sticlă. Prin încălzirea solu-

Tabela 1

SOLUȚIA DE $CdCl_2$ CONȚINE 0,006420 g Cd/ml

Nr. analizei	Soluția de $CdCl_2$ luat, ml	$[Cd(C_{10}H_8N_2)](SCN)_2$ cîntărit, g	Cd conținut, g	Cd găsit, g	Dif., mg
1	5	0,1099	0,0321	0,0321[2]	+0,02
2	5	0,1101	—	0,0321[8]	+0,08
3	10	0,2195	0,0642	0,0641[5]	−0,05
4	10	0,2197	—	0,0642[1]	+0,01
5	20	0,4396	0,1284	0,1284[7]	+0,07
6*	5	0,1102	0,0321	0,0322[3]	+0,13
7*	5	0,1100	—	0,0321[5]	+0,05
8*	10	0,2202	0,0642	0,0643[5]	+0,15
9*	10	0,2200	—	0,0643	+0,10
10*	15	0,3298	0,0963	0,0963[8]	+0,08

* Determinările 6—10 au fost efectuate în prezența unui amestec de săruri care conține cîte 1—10 mg din fiecare din ionii elementelor: Na, K, NH_4^+, Ca, Sr, Ba, Mg, Be, Sc, Al, Cr.

Tabela 2

SOLUȚIA DE $Pb(NO_3)_2$ CONȚINE 0,009046 g Pb/ml

Nr. analizei	Soluția de $Pb(NO_3)_2$ luat, ml	$[Pb(C_{10}H_8N_2)](SCN)_2$ cîntărit, g	Pb conținut, g	Pb găsit, g	Dif., mg
1	5	0,1046	0,0452[3]	0,0452[1]	−0,02
2	5	0,1046	—	0,0452[1]	−0,02
3	5	0,1045	—	0,0451[6]	−0,07
4	10	0,2095	0,0904[6]	0,0905[5]	+0,09
5	10	0,2096	—	0,0905[9]	+0,13
6*	5	0,1048	0,0452[3]	0,0452[9]	+0,06
7*	10	0,2094	0,0904[6]	0,0905[0]	+0,04
8*	10	0,2090	—	0,0903[3]	−0,13
9*	15	0,3142	0,1356[9]	0,1358	+0,11
10*	15	0,3141	—	0,1357[5]	+0,06

* Determinările 6—10 au fost efectuate în prezența unui amestec de săruri (azotați) care conține cîte 1—10 mg din fiecare din ionii elementelor Na, K, NH_4^+, Ca, Sr, Ba, Mg, Be, Sc, Al, Cr.

ţiei, precipitatul floconos format la început se dizolvă aproape complet. După răcire pînă la temperatura obişnuită, timp de 10 min, într-un curent de apă sau lăsînd liniştit să se răcească, plumbul se separă complet sub forma unui precipitat alb, cristalin. Se filtrează printr-un creuzet de porţelan A_3, folosind pentru spălare o soluţie care conţine 2 g NH_4SCN şi 2,5 ml soluţie reactiv la 100 ml apă distilată.

După filtrare, precipitatul se spală, în creuzet, de 4—5 ori, cu cîte 1—1,5 ml dintr-un amestec format din o parte alcool absolut şi patru părţi eter absolut şi apoi de trei ori cu cîte 1 ml eter absolut. Se usucă timp de 5—10 min în exsicatorul de vid şi se cîntăreşte.

În stare uscată, combinaţia corespunde la formula:

$$[Pb(C_{10}H_8N_2)]\ (SCN)_2 \cdot F = 0{,}4322.$$

În tabela 2 se arată unele dintre rezultatele obţinute.

Concluzii

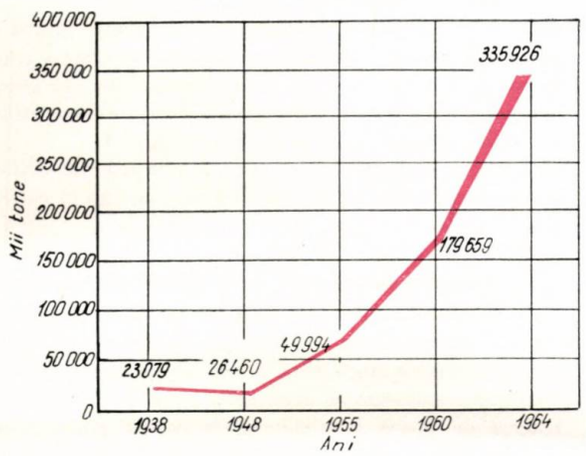
Se propun două metode noi, una pentru determinarea gravimetrică a cadminului şi alta pentru determinarea gravimetrică a plumbului, sub forma combinaţiilor $[Cd(C_{10}H_8N_2)].(SCN)_2$, respectiv $[Pb(C_{10}H_8N_2)]\ (SCN)_2$, folosind ca reactiv precipitant α, α'-dipiridilul în prezenţa ionilor SCN^-. Metodele sînt simple, uşor de efectuat, necesită puţin timp de lucru (40—50 min), duc la rezultate bune şi pot fi folosite şi în cazul cînd cadmiul, respectiv plumbul, se găseşte în prezenţa elementelor Na, K, NH_4^+, Ca, Sr, Ba, Mg, Be, Sc, Al şi Cr.

$F_{Cd} = 0{,}29225$, iar $F_{Pb} = 0{,}4322$.

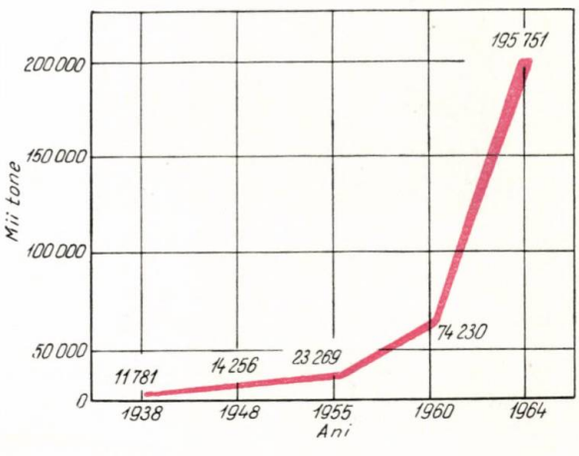
Laboratorul de chimie analitică, Facultatea de chimie Universitatea Bucureşti

Bibliografie

1. Pirtea, Th. I. În: Rev. Chim. Bucureşti, **13,** 1962, p. 234.
2. Pirtea, Th. I., Crivăţ, D. şi Blănaru. El. În: Analele Univ. Bucureşti, Chimie **XI**, 1962, p. 97.
3. Pirtea, Th. I. În: Rev. Chim. Bucureşti, **15,** 1964, p. 635.
4. Spacu, G. şi Dick, J. În: Z. anal. Chem. **73,** 1928, p. 279.
5. Spacu, G. şi Dick. J. În: Z. anal. Chem., **72,** 1927, p. 289.
6. Funk, H. şi Ditt, M. În: Z. anal. Chem., **91,** 1933, p. 332.
7. Rây, P. R. şi Bose, M. K. În: Z. anal. Chem., **95,** 1933, p. 400.
8. Spacu, G. şi Kuraš, M. În: Z. anal. Chem., **102,** 1935, p. 108.
9. Hecht, F., Reich-Rohrwig, W. şi Brantner, H. În: Z. anal. Chem. **95,** 1933, p. 152.
10. Funk, H. şi Römer. A. În: Z. anal. Chem., **101,** 1935, p. 85.
11. Spacu, G. şi Kuraš, M. În: Z. anal. Chem., **104,** 1936, p. 88.



Dinamica producţiei de sodă calcinată 100% din ţara noastră în perioada 1938—1964.



Dinamica producţiei de sodă caustică 100% din ţara noastră în perioada 1938—1964.

E. Tătaru şi O. Piringer

CROMATOGRAF AUTOMAT PENTRU ANALIZA DEUTERIULUI ŞI A ALTOR AMESTECURI GAZOASE

Controlul unor experienţe de durată cu catalizatori de hidrogenare, la care s-au aplicat reacţii de schimb izotopic, a dus la construirea unui aparat automat pentru analiza deuteriului. Ca bază a servit cromatografia de gaze, care în decurs de cîţiva ani s-a dovedit utilă pentru acest scop în institutul nostru. Automatizarea metodei cromatografiei de gaze, discontinuă prin natura ei, a fost folosită de cîţiva ani pentru controlul cvasicontinuu al unor procese chimice [1].

Cerinţa de bază care se impune la realizarea constructivă a unui aparat automat este siguranţa de funcţionare îndelungată la o întreţinere simplă. În cazul special al cromatografiei de gaze trebuie, din această cauză, să se asigure păstrarea constantă a următorilor parametri de lucru: debitul eluantului, temperatura şi o introducere reproductibilă a probelor.

Îndeosebi, cel din urmă parametru se adaugă în forma automatizată ca un element nou, şi de realizarea lui corespunzătoare depinde în mare măsură calitatea aparatului.

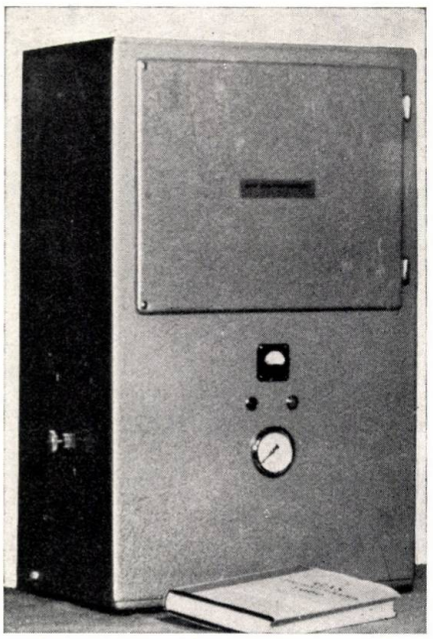


Fig. 1. Cromatograful automat construit în cadrul Institutului de fizică atomică, Secţia Cluj.

Descrierea tehnico-constructivă a cromatografului

Cromatograful automat (fig. 1) constă din următoarele părţi principale:

- Unitate de analiză.
- Ventile electromagnetice.
- Programator.
- Unitate electrică.

Unitatea de analiză este formată din: dispozitivul de introdus probe, coloana cromatografică şi detectorul, care se află montate într-o incintă termostatată.

Dispozitivul de introdus probe formează, din motivul amintit anterior, partea principală a aparatului. El este format în principiu dintr-un grup de microventile pneumatice conectate între ele după o anumită schemă [2]. Realizat fiind — din punct

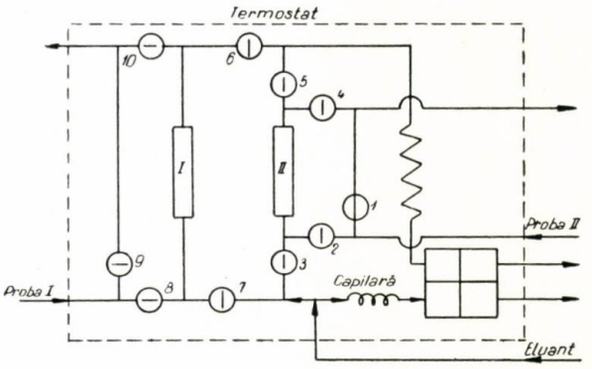


Fig. 2. Schema unităţii de analiză.

de vedere constructiv —, un astfel de microventil permite gruparea cu uşurinţă a unui anumit număr după diverse scheme, în funcţie de problema analizei care urmează să fie efectuată.

În cazul de faţă, s-a grupat un număr de 10 microventile după schema prezentată în figura 2, care permite analiza a două curente gazoase diferite. Din schema prezentată în figura 2 se poate observa uşor că în timp ce proba *I* spală volumul de probă *I*, eluantul împinge proba *II*, prin volumul de probă *II*, în coloană, şi în cele din urmă în detector.

Construcţia şi dispunerea microventilelor trebuie astfel rezolvate, încît să rezulte volume moarte minime, pentru a nu afecta separarea şi detecţia componenţilor. Realizarea acestei cerinţe s-a efectuat prin gruparea în bloc a trei sau patru microventile, după cum se vede în figura 3. Detaliile constructive ale unui bloc cu trei microventile sînt date în figura 4.

Închiderea microventilelor se realizează prin acţiunea aerului comprimat asupra unor membrane metalice, care au în partea centrală o rondea de PVC.

Avantajele principale ale acestui dispozitiv de introdus probe constau în aceea că prin microventilele cu membrană sînt înlocuiţi robineţii unşi, nu necesită o intreţinere şi asigură o introducere instantanee a probelor, spre deosebire de robineţii rotativi. Din această cauză acest sistem este preferat mai ales pentru aparate automate de acest gen.

Volume de probă interschimbabile permit introducerea unor cantităţi de probă diferite şi efectuarea de analize cu diferenţe de concentraţii mari ale componentelor celor două curente gazoase.

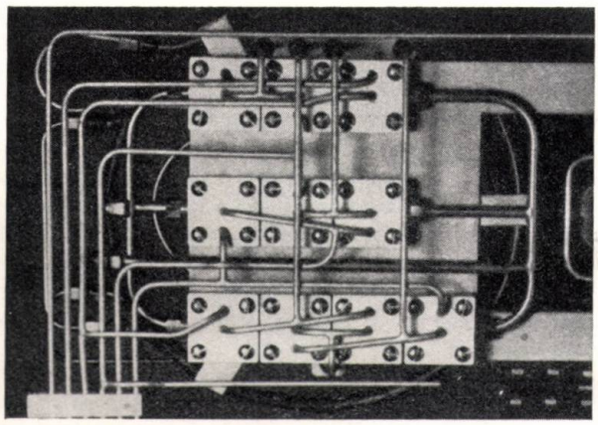


Fig. 3. Dispozitivul automat de introdus probe.

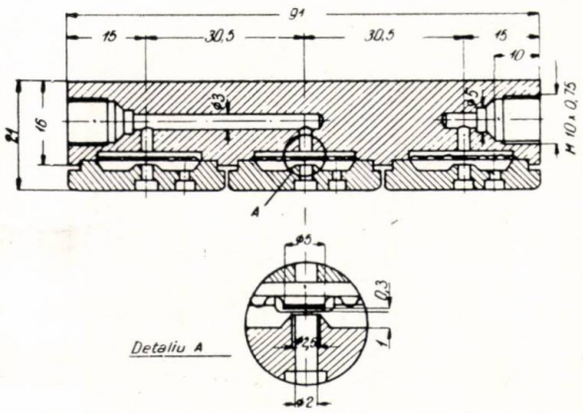


Fig. 4. Detalii constructive ale unui bloc cu trei microventile.

Coloana de separare umplută cu sită moleculară tip 5 A şi cărbune activ — avînd o lungime de 2 m şi diametrul interior de 4 mm — purifică hidrogenul deuterat de eventuale impurităţi gazoase.

Detectorul este format din patru celule de conductibilitate termică cu filamente de platină de 20μ şi o rezistenţă ohmică la rece de 17 Ω. El este alimentat de la o baterie de 12 V, iar curentul de încălzire este controlat cu un miliampermetru ce aparţine cromatografului.

Termostatarea unităţii de analiză este efectuată la 45°C — cu o precizie de ± 0,1°C — prin intermediul unor rezistenţe de încălzire, conectate de către un termometru cu contact. de mercur, prin intermediul unui releu.

În figura 5 se prezintă o vedere de ansamblu a unităţii de analiză.

Acţionarea cu aer comprimat a dispozitivului de introdus probe se efectuează prin intermediul a două ventile electromagnetice cu trei căi. Fiecare ventil electromagnetic este legat cu cinci microventile. Intrarea sau ieşirea aerului comprimat este comandată de către programator, prin închiderea alternativă a circuitelor electrice ale celor două ventile electromagnetice(fig. 6).

Programatorul îndeplineşte trei funcţiuni: el comandă introducerea probelor în modul arătat, transportul hîrtiei înregistratorului şi la nevoie atenuarea semnalelor componentelor mai concentrate. Pentru aceasta, pe un disc, acţionat de către un motor Feraris, se află fixate nişte sectoare metalice mobile, care în timpul trecerii în faţa unor contacte închid circuitele electrice corespunzătoare, îndeplinind astfel programul impus. În timpul unei rotaţii a discului (24 min) se efectuează cîte o analiză din cele două curente gazoase.

Programatorul formează o parte independentă uşor montabilă în cromatograf. De asemenea, întreaga unitate electrică a cromatografului se află într-o unitate separată (fig. 7). Ventilele electromagnetice, programatorul şi unitatea electrică sînt fixate în cromatograf sub unitatea de analiză (fig. 8).

Esenţial pentru un cromatograf industrial este menţinerea constantă pe o durată îndelungată de timp a debitului de eluant. De aceea s-a pus un accent deosebit pe îndeplinirea acestei condiţii şi s-a introdus, în afara părţilor principale descrise, un regulator de presiune cu membrană metalică, care permite reglarea fină a presiunii şi a debitului eluantului. După acest regulator, curentul de eluant se împarte în două şi se împinge prin două capilare metalice, iar în cele din urmă în celulele de referinţă, respectiv în dispozitivul de introdus probe. Debitul eluantului este măsurat cu un manometru, intercalat pentru

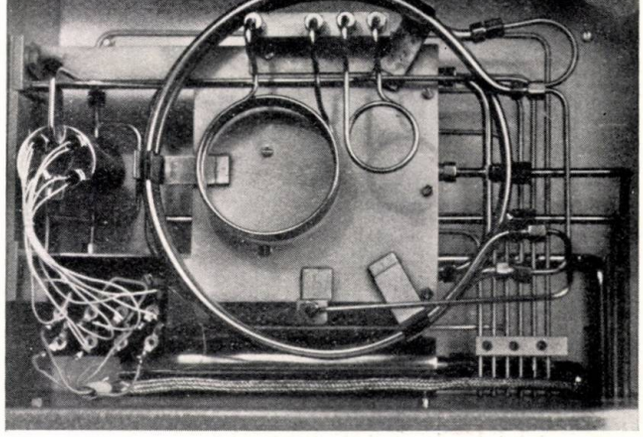


Fig. 5. Unitatea de analiză.

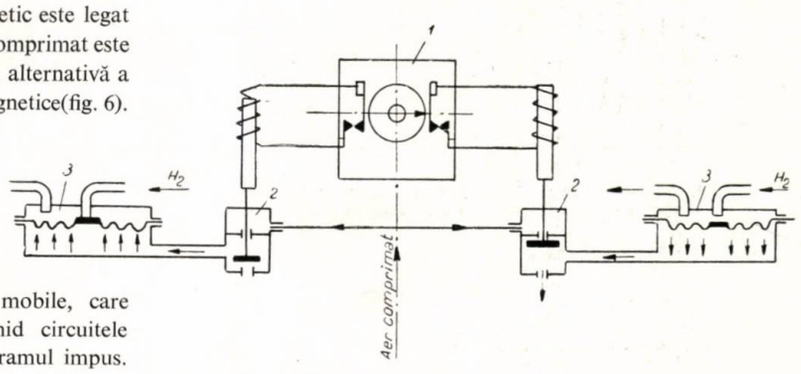


Fig. 6. Schema de funcţionare a acţionării electropneumatice:
1 — programator; *2* — ventil electromagnetic cu trei căi; *3* — microventil.

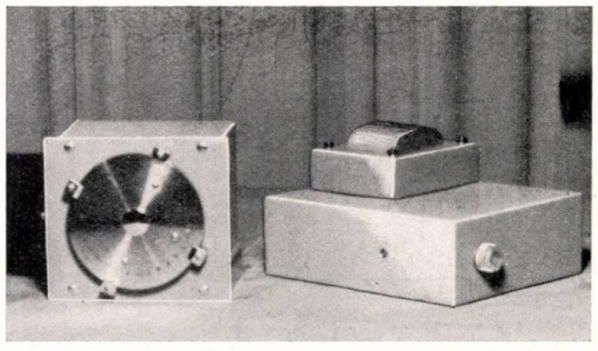


Fig. 7. Programatorul şi unitatea electrică.

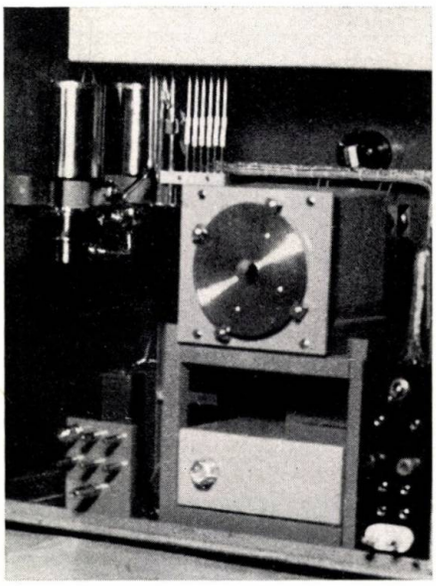


Fig. 8. Vederea interioară a cromatografului: ventilele electromagnetice, programatorul şi unitatea electrică.

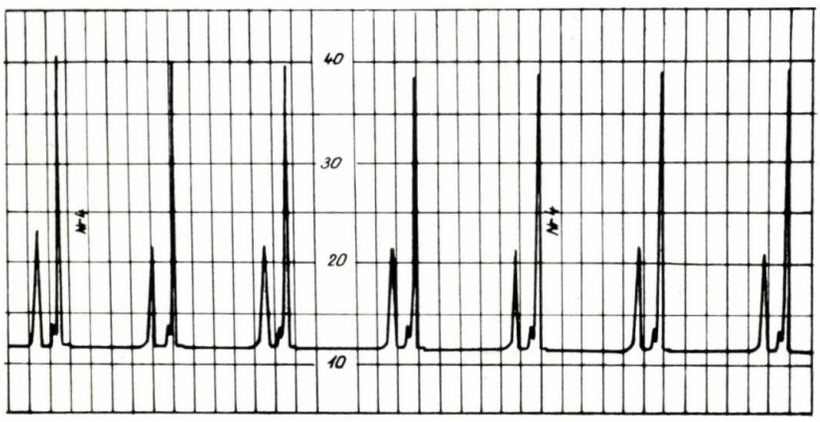


Fig. 9. Cromatograma unui curent de hidrogen cu deuteriu (vîrful principal reprezintă 1,4 atom % D; eluant H_2 la 50 ml/min).

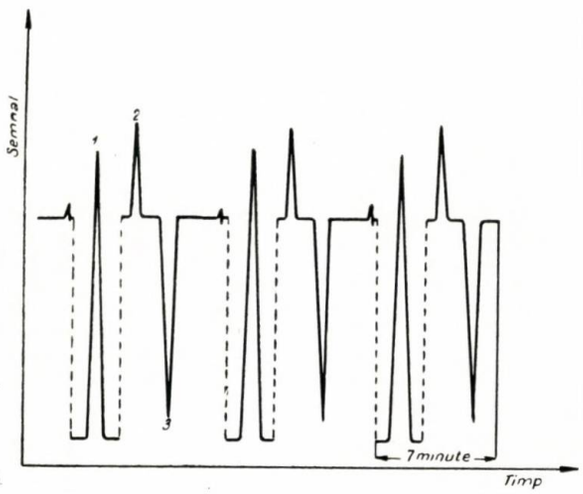


Fig. 10. Cromatograma analizei automate a amestecului H_2; O_2; N_2; CO. *1* — hidrogen 10%; *2* — oxigen 1%; *3* — oxid de carbon 55%. Eluant azot.

acest scop între capilare şi regulator. Prin acest aranjament presiunea de intrare în cromatograf, la un debit de eluant de 5 l H_2/h, este de circa 0,8 atm.

Rezultate tehnico-analitice ale cromatografului

Cromatograful automat descris s-a dovedit în timpul funcţionării de mai multe luni ca un aparat robust şi simplu, la care premisele pentru o funcţionare sigură sînt îndeplinite. În afara unui control periodic al debitului de eluant şi al curentului de alimentare a detectorului, nu este necesară nici un fel de întreţinere a aparatului. Aranjamentul descris pentru menţinerea constantă a debitului de eluant şi termostatarea asigură constanţa liniei de zero.

Cromatograful a fost utilizat pentru analiza deuteriului în curenţi de hidrogen. Ca eluant s-a folosit hidrogen cu un conţinut natural în deuteriu. Cu un curent de alimentare a detectorului de 200 mA şi un înregistrator de 2 mV a rezultat pentru deuteriu o sensibilitate $S = 500$ mV. ml/mg la o oscilaţie a punctului de zero $< 0{,}01$ mV şi la un drift $< 0{,}02$ mV/h. Concentraţia relativă minimă de deuteriu, raportată la conţinutul natural de deuteriu în eluant — la intrarea acestuia în detector — este, în condiţiile arătate, de 0,01 atom% D. Reproductibilitatea semnalelor mari este de $\pm$ 0,5% din scara înregistratorului.

În figura 9 este redată o parte dintr-o cromatogramă înregistrată în timpul unei analize a doi curenţi de hidrogen cu un conţinut de 1,4 atom % D. (S-a introdus acelaşi curent gazos prin ambele volume de probă.)

Generalitatea cromatografiei gazoase permite însă aplicarea cromatografului automat şi la analiza altor amestecuri gazoase. În figura 10 se arată, de exemlu, cromatograma obţinută la analiza automată a unui amestec de: H_2, N_2, O_2, CO în proporţii de 10; 34; 1; 55% vol. Amestecuri de gaze de o compoziţie asemănătoare apar în procesul de fabricaţie a carbidului.

Drept eluant s-a folosit N_2, la un debit de circa 2,5 l/h. Coloana de 4 m lungime a fost umplută cu cărbune activ pe 380 cm sită moleculară de tip 5A pe 20 cm, şi avînd o granulaţie de 0,3—0,5 mm. Detectorul a fost alimentat cu un curent de 150 mA.

Azotul are o conductibilitate termică cuprinsă între cea a oxidului de carbon şi cea a oxigenului şi hidrogenului. Din această cauză vîrful de CO este înregistrat în sens invers faţă de vîrful pentru O_2 şi H_2. Din cauza valorilor foarte apropiate ale conductibilităţii termice dintre N_2 şi O_2, trebuie să se lucreze la sensibilitate mare pentru a măsura cu suficientă precizie concentraţiile mici de oxigen. Din cauza conductibilităţii mult diferite a hidrogenului faţă de azot este necesară, pe de altă parte, o atenuare a semnalului respectiv.

Programatorul permite pe lîngă o introducere automată a probelor şi o atenuare automată a semnalului pentru intervalul de apariţie a unei anumite componente. În acest mod, se obţine forma diagramei din figura 10 la analiza automată cantitativă a acestui amestec de gaze.

S-au efectuat şi alte analize, cum sînt cele de gaze de ardere, hidrocarburi gazoase etc.

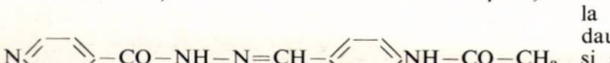
Bibliografie

1. Engelhartt, H. În: V.D.I. — Z. **103**, 1961, p. 1 435.
2. Hooimeijer, J. Kwantes, A. şi van de Craats, F. Gas Chromatography 1958, ed. D.H. Desty, p. 288.

SCURTE COMUNICARI

H. Beral şi V. Ignat: **Dozarea *p*-acetaminobenzaldehidizonicotinoilhidrazonei din comprimate INHA**

Produsul INHA sau INHA 17 sintetizat în cadrul Institutului de cercetări farmaceutice din Sofia[1, 2] are următoarea structură chimică: $C_{15}H_{14}O_2N_4$, masă moleculară 282,31:



Se prezintă ca o pulbere cristalină, galbenă, fără miros şi fără gust, insolubilă în apă, eter, cloroform foarte puţin solubilă în alcool, solubilă în acizi şi baze, avînd punctul de topire de 280–282°C.

INHA comprimate, produs al fabricii Chimfarm, se prezintă sub formă de comprimate cilindrice, plate, de culoare galbenă, cu greutate medie 0,450 g şi cu un conţinut în principiu activ de 0,300 g/comprimat.

Pentru determinarea cantitativă a produsului, literatura de specialitate citează metodele: argentimetrică, colorimetrică, polarografică şi potenţiometrică cu nitrat de sodiu[3, 4].

Ţinînd seama de formula de structură a produsului şi de solubilitatea sa în acid, s-a tratat soluţia acidă cu soluţie de $KBrO_3$ în prezenţă de KBr şi s-a observat formarea unui precipitat caracteristic produşilor bromuraţi. Aceasta a determinat studierea hidrolizei în mediu acid, reacţiei de bromurare şi timpului de reacţie şi urmăririi condiţiilor în care ea are loc cantitativ.

Pe baza acestor studii s-a stabilit o metodă bromometrică de dozare a produsului INHA, direct din pulberea de comprimate.

Principiul metodei. Soluţia acidă se tratează cu soluţia titrată de $KBrO_3$ la care se adaugă KBr; după un timp de reacţie stabilit se retitrează excesul de brom.

Partea experimentală. Reactivii necesari: acid clorhidric 10%, bromură de potasiu soluţie 10%, iodură de potasiu soluţie 10%, bromat de potasiu soluţie 0,1 *n*, tiosulfat de sodiu soluţie 0,1 *n*, soluţie de amidon.

Tehnica de lucru. Se cîntăresc 30 de comprimate şi se calculează greutatea medie a unui comprimat. Se pulverizează 10 comprimate. Din pulberea obţinută se cîntăreşte la balanţa analitică 0,08–0,10 g într-un flacon cu dop rodat, se adaugă 20 ml acid clorhidric diluat şi se încălzeşte la fierbere. După răcire se adaugă 30 ml soluţie bromat de potasiu 0,1 *n*, 10 ml soluţie bromură de potasiu 10%, se închide flaconul şi se lasă la întuneric, agitînd din cînd în cînd. După două ore se adaugă 10 ml soluţie iodură de potasiu şi se titrează iodul pus în libertate cu soluţie 0,1 *n* de tiosulfat de sodiu pînă la coloraţie galbenă, se adaugă soluţie de amidon şi se continuă titrarea pînă la decolorare.

1 ml soluţie 0,1 *n* de bromat de potasiu corespunde la 0,02823 g *p*-acetaminobenzaldehidizonicotinoilhidrazonă.

Rezultatele sînt trecute în tabela 1.

Tabela 1

Nr. crt.	Cantitatea luată în lucru, g	Cantitatea găsită, g/comprimat	Eroarea	
			pe comprimat	la %
1	0,0927	0,2874	−0,0009	−0,31
2	0,1241	0,2915	+0,0032	+1,10
3	0,1389	0,2945	+0,0062	+2,11
4	0,1333	0,2837	−0,0046	−1,62
5	0,1017	0,2921	+0,0038	+1,30
6	0,1098	0,2873	−0,0010	−0,30
7	0,0807	0,2913	+0,0026	+0,89
8	0,1547	0,2836	−0,0047	−1,62
9	0,1071	0,2856	−0,0027	−0,94
10	0,0758	0,2857	−0,0026	−0,91
		$M = 0,2883$		

Discuţii. Prin dizolvarea *p*-acetaminobenzaldehidizonicotinoilhidrazonei în HCl la cald, se produce o hidroliză şi apar acidul izonicotinic, hidrazina şi *p*-acetaminobenzaldehida. Prin acţiunea bromului în stare născîndă ($KBrO_3 + KBr + HCl$) asupra acestor compuşi de hidroliză, hidrazina se oxidează trecînd în azot şi acid bromhidric, aldehida se oxidează la acid şi se substituie doi atomi de brom în ciclu în poziţia 3, 5 faţă de COOH, iar acidul izonicotinic nu se bromurează[5,6].

Din reacţie se constată că pentru o moleculă de produs se consumă 10 echivalenţi de brom.

Din tabela 1 se vede că media rezultatelor este de 0,2883, iar abaterea maximă este de ± 2,11%.

Concluzii. Autorii au stabilit o metodă de dozare bromometrică a produsului INHA comprimate bazată pe tratarea pulberii cu un exces de bromat-bromură, în mediu de acid clorhidric diluat (folosit ca solvent) şi retitrarea excesului de brom Metoda este precisă şi poate fi aplicată în orice laborator. Eroarea metodei se încadrează în limitele de ± 2,11%.

1. Ninio, N. În: Farmaţia (Sofia), **12**, nr. 2, febr. 1962, p. 21–26.
2. Ninio, N. În: Farmaţia (Sofia), **9**, nr. 3, mart. 1959, p. 17–20.
3. Koluseva, A., Vălkova, A., Koen, V. Himiceski analis na lekarstveni sredstva, Mediţina i fizkultura, Sofia, 1963.
4. Ninio, N. În: Farmaţia (Sofia), **12**, nr. 2, febr. 1962, p. 27–32.
5. Grignard, V. Traité de Chimie organique, XX, Paris, Ed. Masson, 1953, p. 107.
6. Neniţescu, C. D. Chimie organică, Bucureşti, Editura tehnică, I, p. 703.

Institutul pentru controlul de stat al medicamentelor şi cercetări farmaceutice

R. Vasiliev, J. Fruchter şi M. Jecu: **Dozarea în mediu neapos a clorhidratului de pethidină în prezenţa indicatorului galben metanil**

Pentru dozarea clorhidratului de pethidină (clorhidrat de 1-metil-4-fenil-4-carboxipiperidină) se cunosc procedee (unele oficializate) care folosesc ca mediu de acid acetic o soluţie de acid percloric în acid acetic, în prezenţa diferiţilor indicatori (Bayer, I., Posgoy, E. Pharm. Halle, **11**, 1957, p. 561, Gyenes, F., Mag. Kem. Fol. 1959, p. 264).

După cum au arătat autorii în publicaţii anterioare (Rev. Chim., nr. 5, 1963, p. 302; Rev. Chim., nr. 6, 1963, p. 353; Rev. Chim. nr. 9, 1963, p. 533; Rev. Chim. nr. 3, 1964, p. 163; Farmacia, **7**, 1963, p. 393; Pharmazie, **11**, 1963, p. 746), galbenul metanil poate să fie folosit ca indicator în diferite medii de titrare, permiţînd alegerea condiţiilor avantajoase în funcţie de protofilia bazei titrabile. Cercetările efectuate au permis elaborarea unei metode de dozare pentru clorhidratul de pethidină şi care a fost extinsă în soluţii injectabile.

Partea experimentală. Se cîntăresc la balanţa analitică aproximativ 0,40 g substanţă şi se dizolvă în 30 ml cloroform. Se adaugă 10 ml soluţie acetat de mercur (6% în acid acetic), 10 picături soluţie indicator galben metanil (0,10% în alcool metilic) şi se titrează cu o soluţie 0,10 *n* acid percloric în dioxan (viraj de la galben la violet). 1 ml soluţie 0,10 *n* de acid percloric în dioxan = 0,02838 g clorhidrat de pethidină.

Soluţiile injectabile izotonizate cu clorură de sodiu (Mialgin) sau neizotonizate (Dolantin, Dolcontral) se evaporă în prealabil pe baia de apă (5 ml soluţie injectabilă), reziduul se ia cantitativ cu 30 ml cloroform şi se procedează după cum s-a arătat anterior.

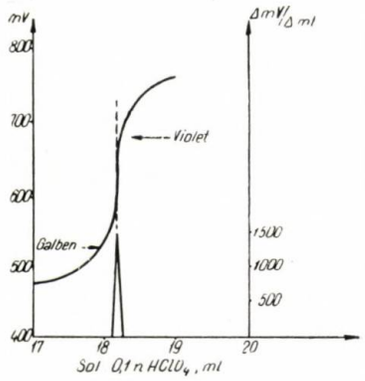


Fig. 1

Rezultatele obţinute pentru clorhidrat de pethidină, Mialgin, Dolcontral sînt redate în tabela 1.

Tabela 1

Denumirea	Conţinutul declarat, %	Găsit: ($A = M \pm t_\alpha SM$; pentru: $n=10$, $\alpha=0,95$)
Clorhidrat de pethidină	min. 99	99,86±0,10 %
Mialgin Soluţie 5% clorhidrat de pethidină izotonizată	4,7–5,3	4,96±0,01 %
Dolcontral Soluţie 5% clorhidrat de pethidină neizotonizată	4,7–5,25	5,16±0,004%

Pentru verificarea metodei s-a procedat la dozarea potenţiometrică (electrozi de platină şi calomel) cu o concomitentă urmărire vizuală a virajului indicatorului.

Precizia rezultatelor şi exactitatea metodei rezultă din coincidenţa dintre incrimentul maxim al diferenţialei curbei de titrare potenţiometrică şi virajul indicatorului (fig. 1).

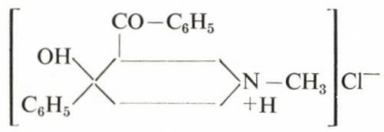
Tehnica propusă de autori este precisă, simplă şi poate fi aplicată în orice laborator.

Institutul pentru controlul de stat al medicamentelor şi cercetări farmaceutice

H. Beral, C. Ivan şi V. Stoicescu: **Dozarea clorhidratului de *N*-metil-3-benzoil-4-hidroxi-4-fenilpiperidină şi a clorhidratului de procaină din produsul injectabil A.L.U.**

A.L.U. clorhidrat (iniţialele de la Anestezic local Universal) sau clorhidrat de *N*-metil-3-benzoil-4-hidroxi-4-fenilpiperidină este un produs de sinteză introdus în terapeutică din anul 1953 de colectivul A. Manta, Gönctzy şi alţi cercetători de la I.C.F. Cluj [1], care au sintetizat pentru prima dată la noi acest produs prin reacţia Mannich [2,3] şi l-au propus în terapeutică pentru remarcabilele proprietăţi anestezice (în chirurgie, neurologie, traumatologie etc.).

Produsul corespunde următoarei formule de structură:



şi se prezintă sub formă de pulbere cristalină albă, solubilă în apă, alcool, practic insolubilă în eter. Temperatura de peste 35°C îngălbeneşte soluţiile apoase, influenţînd în oarecare măsură şi activitatea produsului.

În studiile legate de controlul calităţii şi stabilitatea produsului injectabil, întrucît metodele oficializate în normele de control prezintă inconveniente, iar literatura de specialitate consultată în acest scop nu oferă date suficiente (produsul fiind folosit numai la noi în ţară), autorii au căutat o metodă de analiză specifică, care să permită dozarea celor două componente active. Pe baza acestui studiu s-a stabilit o tehnică de dozare în mediu neapos, atît pentru substanţa ca atare, cît şi pentru produsul injectabil (A.L.U. clorhidrat), urmărind în plus şi dozarea clorhidratului de procaină.

Principiul metodei. Dozarea substanţei sub formă de bază se face în mediu neapos cu acid percloric, indicator galben de metanil. Pentru soluţia injectabilă se foloseşte aceeaşi tehnică, după o prealabilă dozare nitritometrică a procainei. [4]

Partea experimentală. Pentru dozarea clorhidratului de A.L.U. substanţă, aceasta se dizolvă în cloroform, se adaugă soluţia de acetat mercuric şi se titrează cu soluţie de acid percloric în dioxan 0,1 *n*, pînă la virajul indicatorului galben de metanil. Paralel se efectuează şi o probă-martor pentru reactivi. Rezultatele obţinute se reproduc cu o eroare de ± 1%.

În ceea ce priveşte dozarea clorhidratului de A.L.U. şi a clorhidratului de procaină din produsul injectabil cu formula: A.L.U. (clorhidrat) 1 g; clorhidrat de procaină 0,125 g; clorură de potasiu 0,250 g; sulfit de potasiu 0,050 g; metabisulfit de potasiu 0,025 g; acid benzoic 0,020 g; tampon *p*H = 5; 20 ml apă distilată ad. 100 ml, s-a stabilit următoarea tehnică de lucru: 10 ml soluţie injectabilă se încălzesc la fierbere 2 min cu 10 ml HCl 1 *n* (pentru îndepărtarea SO_2). Conţinutului răcit i se adaugă 0,5 g KBr, o picătură soluţie apoasă de galben de metanil (0,01%) şi se titrează la microbiuretă cu o soluţie de nitrit de sodiu 0,1 *M* pînă la virajul indicatorului. Paralel se efectuează şi o probă-martor pentru reactivi. Rezultatele sînt raportate la cantitatea obţinută pe fiolă şi sînt redate în tabela 1.

Tabela 1

Nr. crt.	Clorhidrat de procaină 0,0125 g/fiolă	
	cantitatea găsită/fiolă	eroarea faţă de media rezultatelor
1	0,0122	−0,0001
2	0,0122	−0,0001
3	0,0128	+0,0005
4	0,0125	+0,0002
5	0,0119	−0,0004
6	0,0117	−0,0006
7	0,0126	+0,0003
8	0,0119	−0,0004
9	0,0122	−0,0001
10	0,0130	+0,0007

$M = 0,0123$

În continuare, soluţia titrată se aduce într-o pîlnie de separare, se neutralizează cu hidroxid de sodiu şi se precipită A.L.U.-bază cu o soluţie concentrată de borax. Se extrage succesiv baza cu cîteva porţiuni de cloroform, trecînd extrasele cloroformice printr-un filtru cu sulfat de sodiu anhidru, acoperit de un strat de cărbune animal. Filtratului i se adaugă anhidridă acetică, o picătură de soluţie alcoolică galben de metanil şi se titrează cu acid percloric 0,1 *n* în dioxan, pînă la viraj. Rezultatele obţinute sînt raportate, de asemenea, la cantitatea conţinută în fiolă şi sînt redate în tabela 2.

Tabela 2

Nr. crt.	A.L.U. clorhidrat 0,10 g/fiolă	
	cantitatea găsită/fiolă	eroarea faţă de media rezultatelor
1	0,1070	+0,0032
2	0,1040	+0,0002
3	0,1130	+0,0092
4	0,0989	−0,0049
5	0,1057	+0,0019
6	0,1077	+0,0039
7	0,0994	−0,0044
8	0,1035	−0,0003
9	0,0961	−0,0077
10	0,1035	−0,0003

$M = 0,1038$

Din cele arătate reiese că metoda volumetrică de dozare a fiolelor A.L.U. prezintă ca avantaj deosebit faptul că se efectuează în continuarea metodei nitritometrice de dozare a procainei, folosind acelaşi volum de soluţie. Dozarea prealabilă a procainei prin metoda nitritometrică este posibilă chiar în prezenţa clorhidratului de A.L.U., deoarece reacţia de diazotare se adresează grupării aminice primare aromatice din molecula procainei. Întrucît celelalte componente ale produsului injectabil interferă virajul A.L.U.-ului în mediu neapos, s-a înlăturat acest inconvenient folosind o soluţie concentrată de borax, care a permis precipitarea sub formă de bază a clorhidratului de A.L.U. şi extracţia ulterioară a acestuia în cloroform.

Concluzii. Cercetările efectuate asupra metodelor de control al componentelor active din fiolele A.L.U. au dus la stabilirea unei tehnici de lucru pentru dozarea în mediu neapos a clorhidratului de A.L.U. (fiole şi substanţă) şi dozarea nitritometrică a clorhidratului de procaină în prezenţa A.L.U.

Metodele stabilite, prin tehnica şi reactivii uzuali folosiţi, pot fi aplicate în orice laborator de control şi se propun pentru a substitui metodele laborioase oficializate în normele de control.

1. Manta, A. şi Gönczy. F. Lucrările prezentate la Conferinţa naţională de farmacie, 1958, p. 31.
2. Mannich, C. şi Heinler, C. În: Ber., 55, 1922, p. 356.
3. Platti, A. şi Wenner, E. În: J. Org. Chem., 14, 1949, p. 543.
4. Vasiliev, R. şi colaboratorii. Lucrările prezentate la Conferinţa naţională de farmacie, 1958, p. 147.

Institutul pentru controlul de stat al medicamentelor şi cercetări farmaceutice

I. Bulete şi I. Popa-Zeletin:

Sinteza clorurii de fenaciloximlargactil (C.F.O.L.), un nou antidot împotriva intoxicaţiilor cu compuşi organo-fosforici.

Largactilul cunoscut şi sub denumirile de: clorpromazină, clordelazin, plegomazină, megafen, aminazină, torazin sau RP-4560, este din punct de vedere chimic 3-clor-10(1 - dimetilamino - 3-propil) - fenotiazină.

Indicaţia lui majoră este tratamentul multor tulburări neuropsihice, datorită efectelor sale tranchilizante şi anticolinergice (antiacetilcolinice) centrale.

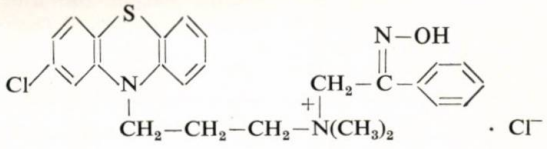
Aceste proprietăţi anticolinergice ale largactilului explică efectul său favorabil, singur sau în asociere cu atropina, în intoxicaţiile cu compuşi organo-fosforici (C.O.F.) de tipul parationului, diazinonei, diizopropilfluorfosfatului ş.a.

În profilaxia şi tratamentul intoxicaţiilor cu C.O.F. se utilizează două mari grupe de mijloace terapeutice:

1. Substanţe anticolinergice sau antiacetilcolinice de tipul atropinei şi largactilului care antagonizează efectele acetilcolinei.

2. Substanţe reactivatoare sau reactivatorii de colinesterază care au proprietatea de a reactiva enzima inhibată de către toxic. Din această grupă fac parte oximele şi acizii hidroxamici.

În scopul de a obţine un compus chimic cu proprietăţi antidotice polivalente (anticolinergice şi reactivatoare de colinesterază) autorii au sintetizat oxima cuaternară de la largactil, denumită de noi convenţional C.F.O.L. şi avînd formula de structură:



Largactilul, bază liberă, s-a obţinut din clorhidratul corespunzător prin tratare cu KOH 33%. Cuaternizarea acestuia s-a realizat astfel:

— 90 g largactil s-au tratat cu 48 g cloracetofenonoximă în 500 ml benzen anhidru. Reacţia s-a produs spontan, la rece. Precipitatul filtrat la vid şi spălat cu eter anhidru s-a uscat pe clorură de calciu. Recristalizarea s-a efectuat din alcool etilic. Oxima cuaternară se prezintă sub forma unei pulberi albe, higroscopice, avînd punctul de topire 120°C şi o solubilitate în apă de minimum 10%.

Clorura de fenaciloximlargactil (C.F.O.L.) astfel obţinută este mult mai puţin toxică decît omologul terţiar — largactilul. Doza minimă letală (LD_M) pentru C.F.O.L. la şobolani a variat în funcţie de calea de administrare, astfel:

— intramuscular — 400 mg/kg;
— intraperitonal — 375 mg/kg;
— per os — 1 600 mg/kg,

în timp ce pentru largactil valorile sînt de 3—5 ori mai mici.

În ceea ce priveşte eficacitatea antidotică a C.F.O.L. împotriva intoxicaţiilor cu C.O.F., experienţele efectuate de autori pe şobolani intoxicaţi cu 10 mg/kg diizopropilfluorfosfat (DFP), adică 3 doze letale medii (3 LD_{50}), au arătat că produsul realizat conferă o bună protecţie, comparabilă cu cea a iodmetilatului de piridin-2-aldoximă (P A M-2) şi a adibromurii de trimetilen - bis(piridiniu - 4 - aldoximă) (T.M.B.-4), antidoţii clasici ai intoxicaţiei cu compuşi organo-fosforici. Compusul realizat îmbogăţeşte antidototerapia intoxicaţiilor accidentale cu insecticizi organofosforici utilizaţi în agricultură.

PROTECŢIA muncii

În cursul anului trecut a fost pus la punct cu ajutorul izotopilor radioactivi un nou proces tehnologic superior, din punct de vedere calitativ şi cantitativ, pentru obţinerea industrială a codeinei, produs folosit în industria farmaceutică.

Aparate cu izotopi radioactivi sînt folosite astăzi, cu mare eficienţă, în combinatele, uzinele şi pe şantierele industriei chimice pentru măsurat nivelele unor lichide în vase închise, pentru determinarea densităţii lichidelor care se transportă pe conducte etc.

Pentru anul 1965 s-a prevăzut o creştere importantă a folosirii izotopilor în unităţile industriei chimice. În acest scop, vor lua fiinţă noi laboratoare pentru diverse aplicaţii ale izotopilor radioactivi şi vor fi pregătite cadre de specialişti.

În cadrul măsurilor pentru protecţia muncii şi tehnica securităţii în industria chimică, o atenţie deosebită s-a acordat şi problemelor de toxicologie. Studierea şi combaterea prezenţei noxelor în mediul de lucru şi a influenţei lor asupra organismului s-au dezvoltat an de an. În prezent, o reţea formată dintr-un laborator central, care funcţionează la Bucureşti, sub îndrumarea serviciului medical din cadrul Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei, şi 59 de laboratoare uzinale se ocupă exclusiv cu probleme de toxicologie industrială. Pe lîngă cele existente, la începutul acestui an au fost puse în funcţiune noi laboratoare de cercetare a noxelor la Combinatul chimic — Craiova, Combinatul de îngrăşăminte chimice — Turnu-Măgurele, Combinatul de fibre artificiale — Brăila şi Fabrica de mase plastice — Iaşi, asemenea laboratoare sînt în curs de înfiinţare şi la noile uzine chimice de la Slatina, Oradea şi Tîrgu-Mureş.

Cercetătorii sesizează depăşirile de substanţe toxice în atmosferă, le identifică, le dozează, datele fiind transformate în măsuri menite să îndepărteze deficienţele de ordin tehnic şi organizatoric. Ele sînt preluate şi de medicul întreprinderii, care urmăreşte starea sănătăţii muncitorilor. Eficienţa măsurilor tehnice este controlată de personalul laboratorului, concomitent făcîndu-se verificări biologice pentru determinarea eventuală a gradului de impregnare a organismului cu diverse noxe.

Investigările se extind şi în alte domenii. Se urmăreşte eficienţa curăţirii echipamentului de protecţie a muncitorilor, stabilindu-se denocivizarea acestuia; se înlătură astfel şi posibilitatea pătrunderii toxicului în piele. Personalul laboratoarelor uzinale se ocupă, de asemenea, cu cercetarea atmosferei din sfera uzinei.

Cronică

Laboratoarele de toxicologie sînt dotate în acest scop cu aparatură de spectrografie, electrofotometrie, polarografie, cromatografie în fază gazoasă prin ionizare cu stronţiu-90.

De remarcat este colaborarea tot mai strînsă dintre cercetătorii noxelor şi proiectanţi. Delegaţi ai laboratorului central participă la discutarea proiectelor noilor instalaţii şi la avizarea lor pentru ca să se asigure încă din faza de proiectare condiţii normale de funcţionare a instalaţiilor.

Specialiştii laboratorului pregătesc metodologia de lucru privind nocivitatea produselor intermediare şi a produselor finite pentru a se lua măsuri eficace de combatere a noxelor, chiar din momentul intrării în funcţiune a noilor instalaţii.

Personalul laboratorului central se deplasează frecvent în fabrici şi uzine, unde urmăreşte dinamic rezultatul cercetărilor şi măsurilor întreprinse pentru combaterea noxelor. Anul trecut s-au organizat acţiuni în numeroase combinate şi uzine chimice pentru investigarea mediului în care se lucrează; totodată s-au efectuat determinări biochimice la un număr de 3 000 de muncitori.

Ca urmare a activităţii reţelei de cercetare a noxelor şi a măsurilor luate, s-au îmbunătăţit condiţiile de mediu la numeroase unităţi ale industriei chimice cum ar fi: Combinatul chimic — Borzeşti, Combinatul de cauciuc sintetic şi produse petrochimice din oraşul Gheorghe Gheorghiu-Dej, Uzina de anvelope «Danubiana», Combinatul chimic — Făgăraş, Uzinele chimice — Rîşnov ş.a. Cantităţile de substanţe toxice în atmosfera industrială a scăzut în multe zone de muncă pînă la limita admisă.

Faţă de extinderea folosirii radioizotopilor în laboratoare şi în întreprinderile M.I.P.C. este în curs de amenajare Laboratorul medical nucleonic al M.I.P.C., profilat pe asigurarea protecţiei biologice contra radiaţiilor a personalului care lucrează cu radioizotopi.

★

În luna februarie 1965, s-a ţinut in oraşul Gheorghe Gheorghiu-Dej consfătuirea pe probleme de protecţia muncii şi de morbiditate specifică în industria chimică din Regiunea Bacău. Lucrările s-au desfăşurat cu participarea conducătorilor întreprinderilor, a Inspecţiei de Stat pentru Igienă şi Protecţia Muncii, a institutelor de igienă şi protecţia muncii din Bucureşti, Cluj şi Iaşi şi a Uniunii societăţilor de ştiinţe medicale.

Participanţii la consfătuire au dezbătut larg cele mai acute probleme de protecţia muncii şi de morbiditate profesională la Combinatul de îngrăşăminte cu azot — Piatra Neamţ, U.F.S. — Săvineşti, Combinatul chimic — Borzeşti, Combinatul de cauciuc sintetic şi produse petrochimice din oraşul Gheorghe Gheorghiu-Dej etc. reuşind să elucideze o serie întreagă de probleme legate de acţiunea nocivă a cromului, mercurului, oxidului de carbon, clorurii de vinil etc. Consfătuirea a cuprins numeroase lucrări, dintre care citäm:

— « Modificări ale căilor respiratorii superioare sub acţiunea unor compuşi de crom», lucrare întocmită de medici specialişti de la Spitalul unificat din oraşul Gheorghe Gheorghiu-Dej împreună cu ing. Cursaru Maria, şefa laboratorului de toxicologie de la Combinatul de cauciuc sintetic şi produse petrochimice din oraşul Gheorghe Gheorghiu-Dej.

— « Cercetări clinice şi biologice la un lot de muncitori dintr-un combinat chimic care lucrează în mediu de oxid de carbon », lucrare amplă întocmită de un colectiv de medici din cabinetul de medicina muncii de la Combinatul de îngrăşăminte cu azot — Piatra Neamţ, împreună cu inginerul toxicolog al întreprinderii.

— « Cercetări preliminare asupra condiţiilor de muncă şi stării sănătăţii muncitorilor care lucrează la fabricarea cauciucului divinilmetilstiren », lucrare realizată de specialiştii de la Inspecţia sanitară de igienă şi protecţia muncii din Regiunea Bacău împreună cu cercetătorii Institutului de igienă din Iaşi.

— « Probleme de igiena muncii în industria de sinteză a policlorurii de vinil, studiu amplu efectuat de cercetătorii Institutului de igienă şi protecţia muncii din Cluj.

— « Consideraţii asupra unor intoxicaţii profesional acute cu compuşi cianici», lucrare întocmită de medicii de întreprindere de la U.F.S. — Săvineşti.

— « Echipament şi dispozitive de protecţie a căilor respiratorii», referat prezentat de cadrele de ingineri specialişti de la U.F.S. — Săvineşti şi Inspecţia de igienă şi protecţia muncii din Regiunea Bacău.

— « Studiul îmbolnăvirilor produse de acidul cianhidric şi de alte substanţe toxice într-o întreprindere de fabricare a stiplexului». La realizarea acestei lucrări au contribuit cadrele de cercetare de la catedra de igiena muncii şi boli profesionale de la Cluj.

Lucrările consfătuirii s-au încheiat cu o serie de concluzii practice prin a căror aplicare se va reuşi în mod evident să se reducă potenţialului nociv o dată cu scăderea numărului de îmbolnăviri profesionale.

Consfătuirea a demonstrat practic necesitatea unei strînse colaborări între toţi factorii de producţie şi cadrele sanitare.

De curînd, s-au semnat contracte pentru exportul în Franţa a următoarelor produse chimice romîneşti: peste 800 t bicromat de sodiu, circa 200 t fluosilicat de sodiu, peste 100 t tripolifosfat de sodiu şi cîteva zeci de tone de acetonă.

★

În ultimul timp, s-au luat măsuri în vederea intensificării transporturilor de produse chimice pe Dunăre. Pentru operaţiile de import şi export de produse chimice, Dunărea prezintă avantajul unor cheltuieli de transport mai convenabile. Aceasta cu atît mai mult, cu cît transporturile se efectuează cu şlepuri româneşti.

În cursul lunii februarie s-au adus pe Dunăre din Austria circa 200 t celuloză pentru celofibră şi cîteva sute de tone de acid citric.

Transporturile de produse chimice pe Dunăre se vor efectua atît din Austria, cît şi din R.F.G., Cehoslovacia, Ungaria şi Iugoslavia.

★

Recent a sosit din Danemarca o cantitate de circa 200 t albumină din sînge, produs ce serveşte ca liant în producţia noastră de plăci fibrolemnoase.

Cu o firmă din R.F.G. s-a încheiat un contract pentru livrarea a circa 120 t melamină, produs folosit de industria lemnului din ţara noastră la melaminarea plăcilor de fibre lemnoase. Circa 80 t din această marfă au şi sosit.

A II-a Conferinţă a Federaţiei asociaţiilor biochimice europene

Asociaţia biochimică austriacă a organizat între 21 şi 24 aprilie 1965 la Universitatea din Viena cea de-a II-a Conferinţă a Federaţiei asociaţiilor biochimice europene.

În programul conferinţei a figurat un simpozion asupra structurii şi funcţiei acidului ribonucleic cu trei colocvii consacrate: *1)* ciclitelor şi fosfoinozitidelor; *2)* biosintezei compuşilor aromatici şi 3*)* imunochimiei enzimatice, precum şi numeroase referate şi comunicări asupra progreselor recente din domeniul biochimiei.

Congres internaţional de inginerie chimică

Al doilea Congres internaţional de inginerie chimică, construcţii de maşini chimice şi automatizare se va ţine între 12 şi 19 septembrie 1965 la Mariánské-Lásně (R. S. Cehoslovacă).

Prima conferinţă internaţională asupra « presiunilor înalte »

Între 2 şi 6 august 1965 va avea loc la Creuzot (Franţa) prima Conferinţă internaţională asupra presiunilor înalte, organizată de Centrul Naţional de Cercetări Ştiinţifice din Franţa. La conferinţă se vor discuta probleme referitoare la:

— efectele presiunii asupra proprietăţilor mecanice şi metalurgice ale materialelor;

— proprietăţile fluidelor sub presiune şi interacţiunea moleculară;

— cinetica reacţiilor chimice sub presiune;

— starea solidă la presiune foarte înaltă;

— biologia presiunilor, oceanografia adîncimilor mari.

Primul Tîrg internaţional de mostre pentru industria tehnicii nucleare

Între 8 şi 14 septembrie 1966 va avea loc la Basel NUCLEX 66 primul Tîrg internaţional de mostre pentru tehnica nucleară. Programul expoziţiei cuprinde, între altele, prezentarea construcţiei unui reactor cu toate instalaţiile-anexe necesare, materiale de construcţie şi auxiliare etc.

Simpozion internaţional de chimie macromoleculară

Sub auspiciile Uniunii Internaţionale de Chimie Pură şi Aplicată (IUPAC) va avea loc la Praga între 30 august şi 4 septembrie 1965 un Simpozion internaţional de chimie macromoleculară, organizat de Academia de Ştiinţe şi Societatea de chimie din R. S. Cehoslovacă.

Simpozionul se va desfăşura pe 2 secţii:
I. Mecanismul de formare şi transformările substanţelor macromoleculare.
II. Structura şi proprietăţile substanţelor şi sistemelor macromoleculare.

Simpozion internaţional asupra tehnologiei acoperirilor

Asociaţia britanică a chimiştilor (lacuri şi culori) a organizat la Torquay, între 25 şi 29 mai 1965, un simpozion internaţional referitor la progresele recente în tehnologia acoperirilor.

La simpozion au fost prezentate nouă referate principale, şi anume:

— Silicaţii alcalini pentru acoperiri de suprafaţă.

— Acoperiri de suprafeţe metalice cu ajutorul descărcărilor electrice.

— Influenţa tratamentului de suprafaţă al pigmenţilor pe bază de TiO_2 asupra electrodepozitării acoperitorilor.

— Electrodepozitarea vopselelor.

— Acoperiri cu pudre (studiul adeziunii şi permeabilităţii).

— Caracteristicile pulverizării electrostatice a pudrelor.

— Eterii etilici în acoperiri fără solvent şi acoperiri cu apă.

— Chimia acetalilor vinilici ciclici şi reacţiile lor în timpul uscării.

— Poliuretani fără solvenţi.

Al IV-lea Congres al Federaţiei europene de inginerie chimică

Între 15 şi 24 iunie 1966 se va ţine la Londra al IV-lea Congres al Federaţiei europene de inginerie chimică.

Tema congresului va fi « Interacţiunea tehnologiei şi economiei în fabricaţia chimică ».

În cadrul congresului se vor ţine următoarele şase simpozioane:

— Dezvoltarea şi evaluarea procedeelor.

— Reducerea cheltuielilor în institutele de proiectări.

— Controlul preţului de proiectare.

— Balanţa preţ—randament pentru echipamentul folosit în operaţiile fundamentale.

— Controlul şi ameliorarea instalaţiilor în funcţiune.

— Progrese în transportul materiilor prime şi al produselor.

Al 15-lea Congres (jubiliar) de ştiinţe farmaceutice

Al 15-lea Congres de ştiinţe farmaceutice, organizat sub auspiciile Federaţiei Internaţionale Farmaceutice, va avea loc între 22 şi 28 august 1965 la Praga (R. S. Cehoslovacă).

Simpozioanele din cadrul congresului vor trata temele de ansamblu privind « Cardioglucozidele » şi « Identificarea substanţelor farmaceutice ». Se vor prezenta, de asemenea, o serie de referate din domeniile:

— plante medicinale;
— farmacie galenică;
— chimie farmaceutică.

Tendinţe actuale în tehnologia organică modernă

Industria chimică organică a cunoscut în ultimii ani în mod incontestabil evoluţia cea mai rapidă, atît din punctul de vedere al dinamicii de producţie, cît şi al introducerii de procedee şi metode noi, care să permită obţinerea noilor produse în condiţii de calitate şi de preţ de cost cît mai corespunzătoare. O trecere succintă în revistă a tendinţelor actuale în tehnologia organică modernă apare dificilă, cu atît mai mult, cu cît diversitatea procedeelor şi a produselor este deosebit de mare.

O tendinţă care apare ca generală în tehnologia organică modernă este aceea de a se obţine materiile prime sau produsele intermediare la o puritate cît mai înaltă. Această tendinţă impusă de industria de polimeri, de cea de detergenţi şi de cea de medicamente a determinat introducerea pe scară industrială largă a unor procedee fizico-chimice, care au constituit pînă acum cîţiva ani doar tehnici de laborator. Printre metodele de separare moderne trebuie menţionată cea a sitelor moleculare, care sînt în prezent utilizate nu numai ca deshidratanţi sau ca adsorbanţi la eliminarea hidrogenului sulfurat din gaze, ci şi ca un mijloc eficace de separare a alcanilor, drept catalizator de polimerizare şi de izomerizare a olefinelor, precum şi de deshidratare a alcoolilor. Faptul că în prezent este posibilă fabricarea de site moleculare cu dimensiuni determinate ale porilor permite să se întrevadă că în scurt timp se vor pune la punct catalizatori specifici pentru polimerizarea olefinelor inferioare, care să nu facă posibilă intrarea olefinelor cu greutăţi moleculare mai ridicate în centrele active ale catalizatorului.

O altă metodă de separare care începe să se introducă în industrie este cromatografia în fază gazoasă, care consumă mai puţină energie, permite obţinerea de produse de înaltă puritate, la un preţ de revenire mai mic şi cu investiţii mai reduse, în comparaţie, de exemplu, cu cea mai nouă metodă de separare prin distilare introdusă abia acum cîţiva ani — superfracţionarea.

O a treia metodă ce trebuie menţionată este termodifuziunea, care permite separarea a două specii moleculare în fază lichidă. Pentru a se obţine randamente bune de separare este necesară realizarea unui gradient de temperatură de 50 pînă la 100°C între peretele rece şi cel cald, distanţa dintre cei doi pereţi fiind în condiţii optime între 0,1 şi 0,3 mm. Termodifuziunea este un procedeu ireversibil, care se pretează foarte bine la separarea hidrocarburilor, întrucît acestea prezintă proprietăţi termoizolante care permit menţinerea de temperatură ridicată între peretele rece şi cel cald. Cu ajutorul termodifuziunii este posibilă separarea cu uşurinţă a hidrocarburilor naftenice, policiclice, care au o mare stabilitate termică şi care vor deveni carburanţii avioanelor supersonice.

Progrese în industria de medicamente

Anul care a trecut a adus acestui sector industrial, în care cercetarea ocupă ponderea cea mai mare, unele rezultate pozitive în eforturile care se depun pe plan mondial pentru îmbunătăţirea stării de sănătate a oamenilor. În principiu, cercetările s-au axat pe obţinerea unor antibiotice noi mai active, şi în special de peniciline semisintetice, precum şi pe găsirea unor mijloace mai eficace de combatere a cancerului. Este interesant de subliniat că în această ultimă acţiune metilhidrazinele folosite drept combustibili pentru rachetele cosmice au proprietatea de a micşora viteza de dezvoltare a tumorilor.

Un fapt şi mai interesant, care probabil va deschide căi noi în industria de medicamente, constă în descoperirea efectelor cu totul neaşteptate ce rezultă prin introducerea radicalului adamantil în molecula acestora. În general se poate spune că prin introducerea acestui radical medicamentele instabile în mediu acid îşi pierd această instabilitate, fapt ce permite administrarea per orală a unor produse ce nu puteau fi administrate pînă acum pe această cale. De asemenea, prin introducerea radicalului adamantil se măreşte solubilitatea medicamentelor în grăsimi. Asemenea efecte s-au înregistrat de exemplu în cazul penicilinelor.

Cercetările făcute în laboratoarele concernului Lilly — S.U.A. cu privire la introducerea radicalului adamantil în diferiţi derivaţi de tip *N*-arilsulfoniluree au dus la concluzia că potenţialul farmacodinamic al acestora este de cîteva ori mai mare decît cel al derivaţilor fără acest radical. De exemplu, efectul hipoglicerinant al *N*-*p*-tolilsulfonilureei—legată de radicalul adamantil — este de 15 ori mai mare în comparaţie cu substanţa de bază, fără ca toxicitatea acestora să se fi modificat.

Caracterul liofil al moleculei perfect simetrice a adamantanului s-a dovedit util nu numai în tratamentul diabetului, ci şi în alte multe cazuri.

Astfel, cercetătorii de la laboratoarele firmei Du Pont au constatat că amino-1-adamantanul are o acţiune eficace în combaterea gripei. Este posibil ca adamantanul să ducă la o nouă clasă de medicamente antivirotice.

În domeniul hormonilor steroizi, introducerea radicalului adamantil imprimă acestora o activitate anabolică crescută.

Deşi nu constituie decît un început, rezultatele obţinute pînă în prezent prin introducerea radicalului adamantil în molecula unor medicamente, pentru amplificarea activităţii acestora, ne permite să întrevedem în scurt timp realizarea unei largi game de derivaţi noi, mai activi din punct de vedere farmacologic şi mai puţin toxici.

documentare

Procese şi aparate

Separarea amestecurilor lichide prin adsorbţie în fază de vapori într-o coloană cu pat mobil

Se descrie un proces de adsorbţie în fază de vapori, continuu, in vederea separării unor sisteme azeotropice. Drept sistem s-a ales azeotropul etanol-benzen. S-a lucrat cu o coloană înaltă de 4 ft. 6 in. (circa 2 m) şi diametrul de 1 in. (25,4 mm) într-un larg domeniu de viteze de curgere, folosind cărbune activ ca agent de adsorbţie selectivă. Temperatura de lucru în coloană a fost de circa 90°C. Rezultatele experimentale au demonstrat un fenomen neobişnuit, şi anume că benzenul este adsorbit mai puternic decît etanolul la începutul procesului de adsorbţie. Ca urmare a interpretării acestui fenomen şi pentru evitarea reţinerii preferenţiale a benzenului de către cărbunele activ, s-a folosit o coloană cu pat mobil în vederea unei saturări parţiale prealabile a cărbunelui cu un amestec bogat în etanol.
Se discută parametrii şi eficienţa procesului, se indică diferitele posibilităţi de aplicare şi se arată avantajele şi dezavantajele lui faţă de cromatografia gaz-lichid continuu.

Husband, W. H., Barker, P. E. şi *Kini, K. D.* Trans. Instn. Chem. Engrs., **42,** nr. 10, oct. 1964, p. 387–393.

Măsurarea automată a consumului de oxigen la presiune constantă de oxigen cu aparatul Warburg modificat

Întrucît consumul de oxigen poate folosi ca măsură a oxidării grăsimilor, pentru a se putea urmări cinetic acest proces s-a construit un aparat cu înregistrare automată pentru măsurarea consumului de oxigen, la presiune constantă. Acest aparat reprezintă o modificare a aparatului Warburg, care constă în special în electroliza ghidată manometric.
Acest aparat modificat permite cercetări la presiuni parţiale scăzute de oxigen, care altfel pot fi efectuate cu mare greutate sau de loc. De asemenea, prezintă o serie de avantaje faţă de metoda convenţională; astfel variaţiile presiunii atmosferice externe nu influenţează determinările, nu sînt necesare recipiente calibrate etc.

Marcuse, R., Remi, K. şi *Göthe, P.–O.* Fette, Seifen, Anstrichmittel, **66,** nr. 12, dec. 1964, p. 992–997.

Hidrodinamica materialelor granuloase, care intervin în fabricarea sodei, în strat fluidizat

La fabricarea carbonatului de sodiu, procesul de calcinare a bicarbonatului de sodiu şi cel de răcire a carbonatului de sodiu după ieşirea din cuptorul de calcinare pot fi efectuate cu rezultate superioare în strat fluidizat. Studiul de faţă, în care s-au determinat viteza iniţială de fluidizare a materialului, mărirea de volume a stratului, raportul dintre viteza gazului şi antrenarea particulelor solide şi scăderea de presiune în stratul fluidizat, aduce o contribuţie importantă la realizarea practică a acestui procedeu.
Drept concluzie generală se poate afirma că rezultatele obţinute la determinarea cantităţii de particule de carbonat de sodiu antrenate în funcţie de viteza de fluidizare, de timpul de şedere a materialului în strat şi de înălţimea iniţială a stratului corespund cu cele calculate după ecuaţia cinetică generală a lui L e v a.

Işkin, I. P. şi *Dubil, E. S.* J. Prikl. Him., **38,** nr. 1, ian. 1965, p. 107—114.

Procedeu mecanizat de plumbuire a aparaturii chimice

S-au elaborat o instalaţie şi un fondant special care permit mecanizarea procesului de plumbuire omogenă a aparaturii chimice.
Fondantul HN-1 S reprezintă un amestec de cloruri de zinc (78%),staniu (2%) şi amoniu (20%) cu punct de topire inferior celui al plumbului. El asigură umectarea şi aderenţa bună a plumbului la oţel. Plumbul topit se aplică pe suprafaţa supusă acoperirii cu ajutorul flăcării oxihidrice sau oximetanice.
Aplicarea procedeului mecanizat de plumbuire permite ameliorarea condiţiilor de igienă a muncii, asigură o calitate superioară a acoperirii şi creşterea apreciabilă a productivităţii muncii în comparaţie cu procedeul manual.

Iurcenko, V. I., Nikitin, D. G. şi *Dolea, N. A.* Him. Maşinostr., nr. 6, noiemb.-dec. 1964, p. 30–31.

Un microreactor de precizie automat

Se descriu detaliat construcţia şi caracteristicile de lucru ale unui microreactor automat, cu ajutorul căruia se pot obţine, rapid şi cu precizie, o serie de date necesare pentru cunoaşterea cineticilor reacţiilor sau comportării catalizatorilor.

Harrison, D. P., Hall, J. W. şi *Rase, H. F.* Ind. Eng. Chem. (Internat. Edition). **57,** nr. 1, ian. 1965, p. 18–25.

Calcularea proprietăţilor de transport al gazelor şi lichidelor ţinînd seamă de principiul corespondenţei

În cazul gazelor mai puţin comprimate, calcularea proprietăţilor de transport poate fi efectuată, cu suficientă exactitate, cu ajutorul principiului corespondenţei, în special într-o formă lărgită. În cazul gazelor comprimate sau al lichidelor însă, calcularea exactă a proprietăţilor de transport întîmpină încă greutăţi apreciabile.

Hecht, G. Chem. Tech., **17,** nr. 1, ian. 1965, p. 8–12.

Legătura dintre metoda cinetică şi metoda funcţiei de corelare pentru coeficienţii de transport termic

Résibois, P. J. Chem. Phys. **41,** nr. 10, noiemb. 1964, p. 2 979–2 992.

Uzura camerelor de măcinare ale morilor cu jet pentru măcinarea superfină

Akunov, V. I. şi *Ioselevici, K. S.* Him. Maşinostr. nr. 6, noiemb.-dec., 1964 p. 28–30.

Germinarea şi creşterea cristalelor incluzînd precipitarea

Blackadder, D. A. Chem. Engr., nr. 184, dec. 1964, p. 303–320.

Relaţia dintre solubilitatea şi eficacitatea agenţilor de separare folosiţi la procesele de rectificare extractivă

Kogan, V. B., Burova, G. V. şi *Nemţov, M. S.* J. Prikl. Him., **38,** nr. 1, ian. 1965, p. 128–135.

Chimie fizică

Transfer de lanţ în reacţie de autooxidare a hidrocarburilor în prezenţă de fenol

Pe baza unor lucrări recente s-a ajuns la concluzia că influenţa concentraţiei fenolului asupra autooxidării

hidrocarburilor se datorește transferului de lanț care are loc între radicalul fenoxi și hidrocarbura respectivă. Contrar ordinului de reacție calculat pentru un astfel de mecanism, în cazul oxidării tetralinei și care este de 1,5 s-a găsit experimental că această valoare este cuprinsă între 1,19 și 1,09.

S-a determinat viteza de oxidare a tetralinei variind între limite largi concentrația inhibitorului (fenolul) și folosind drept inițiatori hidroperoxidul de tetralină și azobisizobutironitrilul.

Datele cinetice obținute pe baza acestor experiențe au arătat că reacția de transfer de lanț între hidrocarburi și radicalul fenoxi nu poate fi determinantă în aprecierea mecanismului ei. În schimb, ele confirmă ipoteza unui mecanism prin transfer de lanț între radicalii fenoxi și alchilperoxi.

Thomas, J. R. J. Am. Chem. Soc., **86**, nr. 22, noiemb. 1964, p. 4 807–4 810.

Căldurile de formare a metatitanaților de calciu, stronțiu și bariu

Au fost determinate cu ajutorul bombei calorimetrice entalpiile reacțiilor de formare a metatitanaților de calciu, stronțiu și bariu din carbonații corespunzători și bioxid de titan (rutil). Folosind valorile găsite ale lui ΔH, s-au calculat entalpiile-standard de formare a metatitanaților cercetați și ale reacțiilor de formare a metatitanaților din oxizi. Compararea datelor obținute prin metoda bombei calorimetrice cu datele din literatură obținute prin metoda dizolvării a arătat o concordanță satisfăcătoare.

Panfilov, B. I. și *Feodosiev, N. N.* J. Neorg. Him., **9**, nr. 12, dec. 1964, p. 2 685–2 692.

Determinarea tensiunii vaporilor saturați prin metoda curgerii în condiții de efecte de termodifuziune importante

Transportul prin termodifuziune suprapunîndu-se peste transportul de către gazul inert la determinarea tensiunii vaporilor saturați prin metoda curgerii mărește rezultatele măsurătorilor și face greu de stabilit dacă gazul inert este saturat cu vaporii substanței cercetate. Analiza formulelor teoretice și datele experimentale (pentru HgSe și HgTe) arată că domeniul liniar al funcției $P = f(v^{-1})$ corespunde vitezelor în care are loc saturarea gazului inert cu vapori. Pentru stabilirea valorii adevărate a tensiunii vaporilor saturați trebuie determinat termenul liber al ecuației $P = f(v^{-1})$ în domeniul liniar.

Silina, E. I. și *Karapetianț, M. H.* J. Fiz. Him., **38**, nr. 12, dec. 1964, p. 2 907 — 2 912.

Relații între spectrele și structura moleculelor luminoforilor utilizați în scintilatori

Se prezintă spectrele de absorbție ale soluțiilor heptanice și spectrele de fluorescență în heptan și în polistiren la temperatura camerei ale unor luminofori; etilene 1,2-diarilsubstituite, oxazoli 1,4-diarilsubstituiți și oxadiazoli 3,5-diarilsubstituiți (aril = fenil, bifenil, α-β-naftil). Spectrele de luminescență în polistiren sînt deplasate în medie cu 5–10 mμ spre lungimile de undă mai mari în comparație cu cele ale soluțiilor heptanice; mărimea deplasării crește în seria fenil < β-naftil < bifenil < α-naftil.

Nurmuhametov, R. N. și *Nagornaia, L. L.* Opt. Spektroskopiia, **18**, nr. 1, ian. 1965, p. 109–114.

Echilibrul lichid-vapori al sistemului tetrahidrofuran-apă la presiune atmosferică

Cigna, R. și *Sebastiani, E.* Ann. Chim. (Roma), **54**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 1 048–1 059.

Proprietățile și fenomenele de tranziție ale filmelor de adsorbție superficială în soluții de polimeri înalți

Natta, G., Ferroni, E. și *Gabrielli, G.* Chim. Ind. (Milano), **47**, nr. 1, ian. 1965, p. 1–9.

Proprietățile termodinamice ale *p*-cimenului

Strubell, W. J. Prakt. Chem., ser. 4, **26**, nr. 5–6, dec. 1964, p. 319–323,

Cataliză

Proprietățile de suprafață ale aluminei precipitate. V. Cercetarea radiochimică a contaminării cu ioni de clorură

Alumina precipitată *a* din clorură de aluminiu și hidroxid de sodiu și *b* din hidroliza *sec*-butoxidului de aluminiu a fost supusă schimbului izotopic cu soluție conținînd ioni ^{36}Cl. Între cele două tipuri de alumină sînt diferențe importante. Fracțiunea de suprafață acoperită de ionii de clor (ϑ_{Cl}) calculată din schimbul izotopic și suprafața *BEF* este constantă (și aproape de unitate) doar pentru tipul *a*, în care probabil ionii de clor constituie un monostrat. La tipul *b* există o aglomerare de ioni de clor în porii solidului. Relația $\vartheta_{Cl} = 1$ se menține pînă la 600°C și indică o redusă îmbătrînire termică.

Lucas, J. W., Newton, G. W. și *Sing, K.S.W.* J. Appl. Chem., **14**, nr. 12, dec. 1964, p. 538–543.

Cercetarea catalizatorilor de bismut — molibden pentru oxidarea parțială și amoniza oxidativă a propilenei

Gelbstein, A. I., Stroeva, S. S., Kulkova, N. V., Baksi, I. M., Lapidus, V. I., Vasilieva, I. V., și *Sevastianov, N. G.* Neftehimiia, **4**, nr. 6, dec. 1964, p. 906–915.

Mecanismul acțiunii catalizatorilor la sinteza policarbonaților prin metoda policondensării interfaciale

Kolesnikov, G. S., El. Saud Ali Hasan și *Smirnova, O. V.* Vîsokomolekul. Soedin., **7**, nr. 1, ian. 1965, p. 129–134.

Cinetică

Cinetica adiției clorurii de nitrozil la olefine

Viteza de adiție a clorurii de nitrozil la olefine în cloroform, la 0°C, este influențată în primul rînd de efecte electronice. La olefine puternic ramificate apar și fenomene de împiedicare sterică. Vizeta de reacție crește în ordinea $RCH = CH_2 < R_2C = CH_2 < RCH = CHR < R_2C = CHR$ și scade în ordinea 1-hexenă > 4-metil-1-pentenă > 3-metil-1-butenă > 4,4-dimetil-1-pentenă > 3,3-dimetil-1-butenă ca urmare a ecranării sterice. Entalpiile de activare sînt la stiren 8,1 kcal/mol, iar la ciclohexenă 9,3 kcal/mol, entropiile de activare sînt −43,0, respectiv −36,9 cal/mol. gr. La schimbarea dizolvantului, vitezele de reacție cresc în ordinea $MeOH < Et_2O < CCl_4 < PhCH_3 < n\text{-}C_7H_{10} < PhCl < C_6H_4Cl_2 < PhCN < CH_2Cl_2 < PhNO_2 < CHCl_3$. Acizii Lewis nu accelerează reacția.

Beier, I., Hauthal, H. B. și *Pritzkow, W.* J. Prakt. Chem., ser. 4, **26**, nr. 5–6, dec. 1964, p. 304–313.

Alchilarea benzenului cu 1-hexenă folosind catalizatori de clorură de aluminiu-nitroalcani

Se prezintă un studiu de viteză și mecanism al reacției al alchilare a benzenului cu 1-hexenă în fază lichidă, omogenă, folosind drept catalizatori sistemul $AlCl_3 : NO_2R$. S-a lucrat la 85°F, cu un raport benzen/olefină de 10: 20 și cu fracțiuni molare de catalizator de 26, pînă la 257.10^{-4}. Drept nitroalcan, din amestecul de catalizatori $AlCl_3 : NO_2R$ s-au luat: NO_2CH_3, $NO_2C_2H_5$, $NO_2C_3H_7$-1 și $NO_2C_3H_7$-2.

Din datele experimentale și din constantele de viteză stabilite pe baza unor parametri cinetici rezultă că alchilarea benzenului se efectuează după un mecanism de substituție nucleofilă.

Setty, H. S. N. și *Prengle, H. W.* Jr. Ind. Eng. Chem., Fundamentals, **3**, nr. 4, noiemb. 1964, p. 300–307.

Studiul cineticii reacțiilor la presiuni înalte cu dilatometru de sticlă

Jarov, A. A. și *Enikolopian, N. S.* J. Fiz. Him., **38**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 2 727–2 730.

O metodă simplă pentru evaluarea constantei de viteză și a ordinului de reacție pentru reacții inversibile

Kropholler, H. W., Spikins, D. J. și *Wildman, T.* Brit. Chem. Eng., **10**, nr. 2, febr. 1965, p. 104.

Chimie anorganică

Telururile de vanadiu şi proprietăţile lor magnetice

S-au cercetat relaţiile fazice în sistemul telur-vanadiu la preparatele răcite lent, precum şi proprietăţile magnetice ale telururilor de vanadiu.
Cercetările au permis confirmarea existenţei fazei monoclinice V_5Te_4, care are o zonă de omogenitate cuprinsă între 55,6 şi 60,0% at. telur la preparatele răcite lent. Telurura V_2Te_3 apare sub forma a două structuri monoclinice, pentru care se indică constantele reţelei cristaline la preparatele răcite brusc şi la cele temperate.
Măsurătorile magnetice confirmă în general existenţa fazelor şi limitelor interfazice, determinate roentgenografic. La preparatele răcite lent s-au observat variaţii ale proprietăţilor feromagnetice.

Röst, E., Gjertsen, L. şi *Haraldsen, H.* Z. Anorg. Allgem. Chem. **333**, nr. 4—6, dec. 1964, p. 301—313.

Studii asupra sintezei schimbătorilor de ioni anorganici. I. Sinteza fosfatului de staniu şi unele proprietăţi ale acestuia

În vederea găsirii unor schimbători de ioni stabili la acţiunea radiaţiilor, s-a studiat sinteza unor schimbători de ioni anorganici. În acest scop s-a sintetizat pe diferite căi fosfatul de staniu şi, în funcţie de metoda de sinteză folosită, s-au determinat caracteristicile, şi anume: compoziţia, capacitatea de schimb, stabilitatea chimică. Conţinutul în fosfat creşte în funcţie de creşterea raportului PO_4^{3-}/Sn^{4+} la prepararea sării şi devine constant la un raport de 5/4 faţă de valoarea stoechiometrică. Capacitatea de schimb depinde de conţinutul în fosfat al schimbătorului, şi la o valoare maximă a raportului PO_4^{3-}/Sn^{4+} atinge 1,3—1,5 mval/g. Rezultatele obţinute pentru separarea ionilor metalelor alcaline pe noul schimbător de ioni sînt promiţătoare.

Yasushi Inone J. Inorg. Nucl. Chem., **26**, nr. 12, dec. 1964, p. 2 241—2 253.

Octaboranul-(12)

Prin descărcări electrice efectuate asupra unui amestec de diboran-6, pentaboran-9 şi hidrogen a fost sintetizată o nouă hidrură de bor—octaboranul—corespunzător formulei B_8H_{12}. Noul compus este instabil termic la temperaturi ce depăşesc punctul lui de topire, de circa —20°C. Formula şi structura octaboranului au fost determinate cu ajutorul difracţiei razelor X în monocristale. Se dau: schema instalaţiei de sinteză, reprezentarea modelului cristalin şi parametrii de structură ai octaboranului.

Enrione, R. E., Boer, F. P. şi *Lipscomb, W. N.* Inorg. Chem., **3**, nr. 12, dec. 1964, p. 1 659—1 666.

Cromatografia de gaze şi vapori. VIII. Cîţiva alchilderivaţi ai siliciului şi germaniului

Se studiază, cu ajutorul cromatografiei de gaz-lichid, reacţiile de sinteză a unor tetraalchilsilani şi germani (alchil-etil, *n*-propil, *n*-butil) cu alchili identici sau micşti (din tetraclorură de siliciu sau de germeniu şi compuşi alchillitici sau Grignard), precum şi reacţiile de interconversiune (între tetraalchilsilani şi tetraalchilgermani între diferiţi tetraalchilderivaţi, între tetraalchilderivaţi şi alchillitiu etc.) Pentru analize se folosesc coloane cu 3—13% squalan sau 10% silicone 702 pe Embacel tratat cu hexametildisilazan, la 100°C, cu hidrogen; cromatografie de gaz preparativă se face pe o coloană de 2 m (diametrul interior 18 mm) cu 13,5% squalan pe Embacel tratat.

Semlyen, J. A., Walker, G. R., Blofeld, R. E. şi *Phillips, C.S.G.* J. Chem. Soc., nr. 12, dec. 1964, p. 4 948—4 953.

Complecşi ai titanului trivalent

Tribrombis-(trimetilamino)titanul^{III}, $TiBr_3.2Me_3N$ reacţionează cu 1,4-tioxanul, *N*-metilmorfolina şi cianura de metil, pentru a da complecşi cu formula $TiBr_3.3L$, şi cu 1,4-tioxanul, pentru a da un complex $TiBr_3.2L$. Compusul clorurat analog ($TiCl_3.2Me_3N$) reacţionează cu *N*-metilmorfolina şi 1,4-tioxanul pentru a da $TiCl_3.2L$. Se prezintă spectrele IR şi în vizibil, susceptibilitatea magnetică şi valorile D_q (1 080 cm^{-1} pentru Ti^{III} coordinat octaedric cu ioni de brom, bazat pe valorile D_q = 1 510 cm^{-1} şi 1 360 cm^{-1} pentru $TiCl_3$. $3C_4H_8O_2$, respectiv $TiBr_3$. $3C_4H_8O_2$; 1 030 cm^{-1} pentru D_q = 1 720 cm^{-1} şi 1 550 cm^{-1} pentru $TiCl_3$. $3MeCN$, respectiv $TiBr_3.3MeCN$).

Fowles, G.W.A. şi *Walton, R.A.* J. Chem. Soc., dec. 1964, p. 4 953—4 957.

Despre formarea amalgamului de arsen

Dragovţeva, N. A., Buhman, S. P., Muratova, E. B. şi *Kozlovski, M. T.* J. Neorgan. Him., 9, nr. 12, dec. 1964, p. 2 734—2 737.

Piroliza fosfiţilor anorganici

Grant, D., Payne, D. S. şi *Skledar, S.* J. Inorg. Nucl. Chem., **26**, nr. 12, dec. 1964, p. 2 103—2 111.

Industrie anorganică

Influenţa dolomitei şi a calcarului dolomitic asupra descompunerii azotatului de amoniu

S-a verificat în condiţii industriale posibilitatea utilizării dolomitei şi a calcarului dolomitic pentru producerea azotatului de amoniu, în locul calcarului folosit în prezent. S-a studiat influenţa adaosurilor asupra reducerii pierderilor de azot, în faza de amestecare a adaosului dolomitic cu azotat de amoniu topit. S-a constatat o reducere considerabilă a pierderilor în cazul folosirii dolomitelor cu un conţinut de peste 19% MgO. Influenţa temperaturii, a timpului şi a fineţii măcinării nu modifică sensibil influenţa favorabilă a adaosului de dolomită. Scăderea conţinutului de azotaţi de magneziu şi calciu duce la ridicarea punctului de higroscopicitate, ceea ce poate avea consecinţe favorabile asupra depozitării produsului finit.

Gregor, M. şi *Jesenák, V.* Chem. Prûmysl, **14** (39), nr. 12, dec. 1964, p. 619—625.

Metode bazate pe congelare pentru desalinarea apelor

Se tratează procedeele şi se dau schemele pentru procedeele de congelare directă, congelare directă cuplată cu absorbţie, congelare indirectă, congelare prin procedeul cu hidraţi. Se arată că din punctul de vedere al bilanţului termic procedeele bazate pe congelare sînt mai avantajoase decît cele bazate pe evaporare.

Chlubek, N. Chemik, **17**, nr. 12, dec. 1964, p. 465—466.

Îndepărtarea oxizilor de sulf din gazele de ardere cu « alumină alcalinizată » la temperaturi ridicate

« Alumina alcalinizată», folosită drept agent de absorbţie pentru gaze de ardere cu bioxid de sulf, s-a preparat prin amestecarea unei soluţii de 17% carbonat de sodiu cu o soluţie de 16% sulfat de aluminiu, agitare timp de o oră la 90°C, filtrare, uscare, sfărîmare (sau peletizare). Folosind « alumina alcalinizată» s-au realizat grade ridicate de absorbţie a bioxidului de sulf, absorbantul avînd totodată un grad ridicat de eficacitate, chiar la viteze mari ale gazelor sulfuroase. Se dau schemele instalaţiei-pilot, ale absorberului şi o serie de diagrame ce ilustrează funcţionarea absorbantului folosit.

Bienstock, D. şi *Field, J. H.* Sulphur, nr. 55, dec. 1964, p. 24—30.

Recuperarea potasiului din apa de mare

În vederea stabilirii bazelor unui proces de recuperare a potasiului din apă de mare s-a studiat îndepărtarea potasiului din amestecuri complexe prin chelatare selectivă. Drept agent chelatant a fost folosită hexanitrodifenilamina (dipicrilamina). Potasiu-dipicrilamina precipitată poate fi îndepărtată din amestecurile sintetice de apă de mare ce conţin un exces considerabil de sodiu, magneziu şi calciu. Rezultatele experimentale au arătat că lucrîndu-se cu soluţii saline concentrate şi la temperaturi scăzute se obţin randamente de peste 95%.

Butt, J. B., Tallmadge, J. A. şi *Savage, H. R.* Chem. Eng. Progr., **60**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 50—55.

Adsorbţia iodului în fază gazoasă pe răşini schimbătoare de ioni uscate

Se prezintă rezultatele obţinute la folosirea unor răşini anionice puternic bazice, uscate, pentru recuperarea şi eliminarea iodului existent în concentraţii mici într-un curent de gaze. S-a lucrat cu anionit tip stirenic de diferite forme (J^-, Cl^- şi OH^-). Din experienţele efectuate într-o instalaţie-pilot în vederea studierii mecanismului adsorbţiei iodului pe anioniţi comerciali s-au tras concluzii cu privire la tipul mecanismului de adsorbţie şi la influenţa tipului de răşină, temperaturii, mărimii particulelor şi formei chimice a răşinii asupra procesului de adsorbţie.

Giona, A. R. Brit. Chem. Eng., **10**, nr. 2, febr. 1965, p. 82–85.

Îngrăşăminte

Efectul calcinării asupra caracterului rocii fosfatice

Studiul a urmărit modificările care au loc în roca fosfatică prin variaţia temperaturii şi a duratei de calcinare (s-a utilizat fosfat de Maroc şi de Utah). Pe probele calcinate şi necalcinate s-au determinat suprafaţa specifică, volumul şi distribuţia porilor, densitatea, pierderea în greutate, conţinutul de CO_2 total şi cel legat, P_2O_5 total şi cel solubil în citrat şi fluorul.

S-a constatat că la 500–700°C fosfatul de Maroc suferă o restructurare internă netă, şi solubilitatea lui scade. Fosfatul de Utah prezintă solubilitatea maximă la 850°C. Reactivitatea ambilor fosfaţi scade prin calcinare, dar nu apreciabil. Conţinutul de P_2O_5 solubil în citrat creşte la fosfatul de Utah şi scade brusc la cel de Maroc.

Freeman, H. P., Caro, J. H. şi *Heinly, N.* J. Agric. Food Chem., **12**, nr. 6, noiemb.-dec. 1964, p. 479–486.

Adaosul de sulf la superfosfatul concentrat

Se prezintă rezultatele experimentale obţinute la încorporarea sulfului elementar în amestecurile de fosfaţi şi acid la fabricarea superfosfatului concentrat. S-au urmărit repartiţia sulfului în produsul finit şi efectul lui asupra amonizării şi granulării superfosfatului. La acidul fosforic folosit pentru atacul minereului s-a adăugat o cantitate mică de eter polietilenglicolic al nonilfenolului, care favorizează umectarea şi dispersia sulfului.

Experienţele au arătat că sulful se repartizează uniform în produsul finit şi nu afectează amonizarea lui. Rezultate bune se obţin şi prin injectare de sulf topit în acidul rece care conţine agentul de umectare, metodă aplicabilă la fabricarea superfosfatului concentrat prin procedeul continuu.

Wieczarek, S. A., Breen, A. V. şi *Hardesty, J. O.* Farm. Chem., **127**, nr. 12, dec. 1964, p. 24–32.

Efectul dimensiunii particulelor de clorură de potasiu asupra granulării îngrăşămintelor mixte

Olive, B. M. şi *Hardesty, J. O.* J. Agric. Food Chem., **12**, nr. 6, noiemb.-dec., 1964, p. 492–497.

Electrochimie

Curbele de polarizare pentru degajarea hidrogenului electrolitic pe galiu în soluţii de acid sulfuric

S-a efectuat un studiu privind supratensiunea hidrogenului pe galiu în soluţii de acid sulfuric, comparativ cu rezultatele cercetărilor anterioare cu acid clorhidric (0,001, 0,01 şi 0,1 *n*). S-au trasat curbele de polarizare obţinute în H_2SO_4 *n* pe galiu solid şi lichid la diverse temperaturi.

Cercetările au arătat că, în ambii acizi, supratensiunea hidrogenului este mai mare pe galiul solid, decît pe cel lichid, dar diferenţa este mai mare în cazul HCl. S-a constatat de asemenea că gradul de autodizolvare a metalului, care se măsoară prin viteza de degajare a H_2, creşte cu ridicarea temperaturii şi a concentraţiei acidului.

Raiceva, G. şi *Andreeva, L.* Compt. Rend. Acad. Bulgare Sci., **17**, nr. 12, dec. 1964, p. 1 111–1 114.

Prepararea pe cale electrochimică a hidrurilor în săruri topite

Se descrie un nou procedeu electrochimic pentru hidrogenarea halogenurilor de siliciu, bor, germaniu şi fosfor. O instalaţie-pilot care lucrează după acest procedeu dă, cu conversie de peste 90% şi randament aproape cantitativ, un monosilan de mare puritate, adecvat pentru obţinerea siliciului de tranzistor.

Sundermeyer, W. şi *Litz, L. M.* Chem. Ing. Tech., **37**, nr. 1, ian. 1965, p. 14–17.

Cercetări asupra obţinerii pulberii de argint prin metoda electrochimică

S-au făcut cercetări comparative asupra depunerii pulberii de argint prin electroliza soluţiilor de săruri simple şi complexe de argint. Pentru electroliză s-au folosit electroliţi de compoziţia: $AgCl-KCN-K_2CO_3$; $AgCl-NH_4OH-(NH_4)_2SO_4$; $AgNO_3-NaNO_3-HNO_3$. Pulberile obţinute la catod au fost supuse la analize granulometrice şi li s-a determinat greutatea specifică volumetrică. Din rezultatele obţinute rezultă că din electroliţi pe bază de săruri simple de argint se obţin pulberi cu un grad de dispersie mai ridicat decît din electroliţi pe bază de săruri complexe.

Przyluski, J. şi *Bilinski, J.* Rudy i Metale Niezelazne, **9**, nr. 12, 1964, p. 668–671.

Dielectroforeza

Se expun date teoretice asupra fenomenului de dielectroforeză, se analizează influenţa diferiţilor factori asupra deplasării particulelor într-un cîmp electric în lichide nepolare şi se arată o serie de aplicaţii practice ale dielectroforezei pentru scopuri de laborator şi industriale (dielectroprecipitarea, fibrinizarea unor substanţe, dispersarea aglomeratelor, separarea unor amestecuri de particule).

Kentzer, L. şi *Kowalczyk, J.* Wiad. Chemicz., **18**, nr. 12 (300), dec. 1964, p. 709–726.

Metale neferoase şi rare

Separarea prin extracţie a Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+} şi Fe^{3+} cu clorură de benzildimetiloctadecilamoniu

Sărurile bazelor cuaternare de amoniu pot fi folosite pentru separarea prin extracţie a ionilor de Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+} şi Fe^{3+}, dizolvate într-un amestec de alcool izoamilic-xilen în raport 1:1. În urma experimentărilor efectuate s-a stabilit că coeficienţii de repartiţie ai cuprului, nichelului şi cobaltului practic nu variază în funcţie de concentraţiile iniţiale ale acestor elemente; extracţia fierului creşte o dată cu creşterea concentraţiei iniţiale a acestuia. Ca urmare se poate realiza o separare totală prin extracţie a fierului de celelalte metale neferoase, la un număr minim de trepte de extracţie.

Borbat, V. F. şi *Kouba, E. F.* Ţvetn. Metal., **37**, nr. 12, dec. 1964, p. 31–33.

Noi tehnici la producerea şi folosirea cobaltului

Krűger, J. Chem. Ing. Techn. **37**, nr. 1, ian. 1965, p. 27–33.

Despre precipitarea hidroxidului de zirconiu din soluţii de sulfaţi

Lainer, A. I., Kolenkova, M. A. şi *Safina, V. A.* Ţvetn. Metal., **37**, nr. 12, dec. 1964, p 61–64.

Radiochimie

Influenţa radiaţiilor ionizante asupra polipropilenei în prezenţa diferiţilor stabilizatori

Transformările chimice ale polimerilor sub influenţa radiaţiilor ionizante au loc cu participarea radicalilor liberi, a căror prezenţă poate fi dovedită prin metoda rezonanţei paramagnetice şi prin faptul că după o astfel de iradiere aceşti polimeri pot iniţia, la rîndul lor, reacţii de polimerizare.

Sub influenţa unor astfel de radiaţii, în masa polimerului au loc o serie de fenomene, ca: reticularea, distrucţia parţială, apariţia legăturilor nesaturate.

Studiindu-se influenţa radiaţiilor ionizante asupra proprietăţilor polipropilenei izotactice, pentru protejarea acestei poliolefine s-a folosit o serie de stabilizatori, ca: 4,4′-dioxidifenilsulfura, 4,4′-tio-bis-(2-*terţ*-butil-5-metilfenolul), fosfitul P–24 etc. S-a stabilit că, atît în prezenţa acestor stabilizatori cît şi în absenţa lor, polipropilena iradiată are proprietăţi fizico-mecanice superioare celei neiradiate.

O acţiune diferită faţă de ceilalţi stabilizatori o are fosfitul P—24, în prezenţa căruia polipropilena iradiată nu-şi modifică rezistenţa la rupere, indiferent de doza folosită, pe cînd alungirea relativă se micşorează de aproximativ cinci ori.

Kirpicinikov, P. A. şi *Romanova, L. D.* Plasticeskie, Massî, nr. 1, ian. 1965, p. 8—12.

Metalele uşoare şi metalurgia nucleară

Printre metalele folosite în tehnica nucleară, datorită, în primul rînd, transparenţei lor la neutronii termici, se numără metalele uşoare — aluminiul, magneziul şi beriliul. Se prezintă modificările care sînt necesare în tehnologia obţinerii acestor metale, pentru ca produsul finit să corespundă exigenţelor tehnicii nucleare.

Herenguel, J. Énergie nucl., **6**, nr. 7, noiemb. 1964, p. 409—416.

Degradarea indusă de radiaţii a polimetacrilatului de metil în soluţie

Experienţele, efectuate de o serie de cercetători, privind acţiunea distructivă a radiaţiilor asupra unor polimeri în soluţie au arătat că degradarea depinde de natura dizolvantului. Ţinînd cont de efectul protector al benzenului, care se manifestă în numeroase procese radiolitice, s-a studiat influenţa acestuia asupra degradării în soluţie, induse de radiaţii. Experienţele s-au efectuat cu polimetacrilat de metil în soluţie de acetonă-benzen, iradiată cu radiaţii γ produse de ^{60}Co, doza fiind de 1,2 şi 3,6 Mrad.

S-a măsurat viscozitatea η a soluţiilor 3% neiradiate şi s-a determinat masa moleculară a soluţiilor iradiate. Experienţele au confirmat efectul apreciabil de ecranare a benzenului, care este maxim în cazul amestecurilor de benzen-acetonă 1:1.

Polowinska, A., Turska, E. şi *Kroh, J.* Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim. **12**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 801—804.

Progrese recente în industria reactivilor radioactivi

Grove, W. P. Chem. Ind. (London), nr. 3, ian. 1965, p. 128—134.

Chimie organică

Sinteza *N*-benzil-*n*-alchilaminelor secundare superioare

În ultimul timp, *N*-benzilalchilaminele superioare se folosesc cu succes ca agenţi de extracţie, antioxidanţi şi inhibitori de coroziune pentru uleiuri şi carburanţi. S-a studiat amănunţit procedeul de obţinere a *N*-benzilalchilaminelor superioare prin hidrogenarea catalitică a bazelor Schiff. Ca materii prime s-au folosit benzaldehida, *n*-octil-, *n*-decil- şi *n*-dodecilamina. Procedeul de sinteză se realizează în două stape: *a)* sinteza bazelor Schiff prin condensarea benzaldehidei cu aminele alifatice şi *b)* hidrogenarea bazelor Schiff la *N*-benzilalchilaminele respective în prezenţa nichelului Raney drept catalizator şi folosind heptanul drept dizolvant.

Se prezintă parametrii optimi ai procesului şi principalele caracteristici fizico-chimice ale *N*-benzilalchilaminelor obţinute.

Iakuşkin, M. I. şi *Niciugovskaia, K. M.* Him. i Tehnol. Topliv i Masel, **9**, nr. **12**, dec. 1964, p. 24—27.

Sinteza oximelor

Compuşii eteroaromatici alchilsubstituiţi şi benzenalilsubstituiţi sînt oximaţi la —33°C în amoniac lichid cu amidură de sodiu şi un nitrit de alchil. Se descrie obţinerea oximelor derivate de la 2-, 3- şi 4-picolină, a monooximelor 2,4- şi 2,6-lutidinelor, a cetoximei 4-etilpiridinei, a oximelor 2-metilchinolinei, 2-metilpirazinei, 2-metil-benzoxazolului, 2-metilbenztiazolului, alilbenzenului şi indenului. Ca agenţi de metalare se mai poate folosi amidura de potasiu, dar nu compuşi ai litiului sau alţi dizolvanţi decît amoniacul. Randamentele sînt de 30—80%. Se dau spectrele IR şi RMN ale compuşilor obţinuţi.

Farman S. E. J. Org. Chem., **29**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 3 323—3 327.

Mecanismul de formare a acidului tereftalic din benzonitril

Se descriu rezultatele obţinute la studiul mecanismului de formare a acidului tereftalic din benzonitril şi efectul condiţiilor asupra compoziţiei produselor de reacţie. Prin încălzirea la 360—500°C, în tub închis, a unui amestec de benzonitril, iodură de cadmiu şi carbonat de potasiu, rezultă acid tereftalic (21—33%) împreună cu o cantitate considerabilă de acid izoftalic (precum şi benzen şi cianat de potasiu). Cînd nu se foloseşte catalizator (iodură de cadmiu), randamentul în acid ftalic este mai mic (8%). Din studiul cu $^{14}K_2CO_3$ şi identificarea cianatului în produsul de reacţie s-a dedus că are loc conversia benzonitrilului în benzoat de potasiu şi cianat de potasiu, urmată de o reacţie de disproporţionare a benzoatului de potasiu în tereftalat şi izoftalat de potasiu. Cianatul de potasiu pare să fie un catalizator slab pentru disproporţionare.

Ogata, Y., Furuya, Y., Noshiro, T. şi *Go, T.* Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 1 648—1 651.

Oxidarea aldehidelor cu brom. II. Studiul general de bază

S-a studiat reacţia de oxidare a patru aldehide alifatice cu brom la acizii carboxilici corespunzători. Din studiul catalizei generale de bază, precum şi din urmărirea efectului izotopic al deuteriului s-a dedus că oxidarea cu brom a aldehidelor la acizii carboxilici corespunzători include un transfer de proton determinant de viteză şi că hidratul de aldehidă este entitatea reactivă în aceste oxidări.

Cox, B. G. şi *Mc Tigue, P. T.* Australian J. Chem., **17**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 1 210—1 216.

Izomerizarea heptenelor liniare

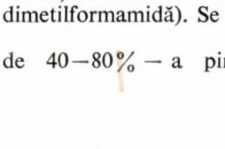
S-a efectuat o serie de încercări de izomerizare a hepten-ei-(1), heptenei-(2) şi heptenei-(3) între 160 şi 280°C, în prezenţa catalizatorului Houdry. Acesta este un amestec de 10—20% Al_2O_3 şi 80—90% SiO_2. Dacă în absenţa acestui catalizator heptenele nu suferă la această temperatură nici o transformare, în prezenţa acestuia au loc, în toate cele trei cazuri, izomerizări cu deplasarea dublei legături şi cele de natură *cis-trans*. Au putut fi evitate pe această cale izomerizări ale scheletului carbonic şi cele însoţite de fenomene de ciclizare.

Reacţiile de izomerizare a hidrocarburilor etilenice în prezenţa catalizatorilor acizi au loc cu formarea intermediară a unor ioni de carboniu. În această categorie intră şi catalizatorul folosit în lucrare.

Analiza cromatografică în faza gazoasă a arătat că, în condiţiile adoptate, aproximativ 50% din produsul iniţial se izomerizează, heptena-(1) avînd o puritate de 99%, heptena-(2) fiind un amestec de 81% izomer *cis* şi 19% izomer *trans*, iar heptena-(3) un amestec de 56% izomer *cis* şi 44% izomer *trans*.

Golder, L. Bull. Soc. Chim. France, nr. 12, dec. 1964, p. 3 204—3 207.

O nouă sinteză a pirolului din derivaţi ai butadiinei

Din butadiină sau butadiine mono- sau disubstituite şi amoniac sau amine primare alifatice sau aromatice, la 150—180°C, în prezenţă de clorură cuproasă se obţine pirol, respectiv piroli 1,2-, 2,5- şi 1,2,5-substituiţi. Dacă componentele au temperaturi de fierbere sub 150°C, se lucrează într-un dizolvant (metanol, dioxan, dimetilformamidă). Se descrie sinteza, — cu randamente de 40—80% — a pirolilor  în care

R şi R' reprezintă C_6H_5, CH_3, C_2H_5, tiofenil, 1-fenil-5,2,3-dimetil-1-fenil-pirazolon-(5)-il — etc., iar R'' — alchil, fenil, fenil *p*-substituit, naftil etc. În locul butadiinei, instabile, se poate folosi metoxibutadiina, cu randamente ceva mai scăzute la condensarea cu amine aromatice, ca urmare a formării de chinoline.

Schulte, K. E., Reisch, J. şi *Walker, H.* Chem. Ber., **98**, nr. 1, ian. 1965, p. 98—103.

α-Metilarea piridinelor cu alcooli primari şi nichel Raney

Reinecke, M. G. şi *Kraj, L. R.* J. Am. Chem. Soc., **86,** nr. 23, dec. 1964, p. 5 355–5 356.

Izomerizarea omogenă a pentenei-(1) catalizată de complexul clorură de platină şi staniu

Bond, G. C. şi *Hellier, M.* Chem. Ind. (London), nr. 1, ian. 1965, p. 35–36.

Contribuţii la sinteza stirenilor α-substituiţi

Bai. L. I., Iacubovici, A. I. şi *Müller, L. I.* J. Obsc. Him., **34,** nr. 11, noiemb. 1964, p. 3 696–3 697.

Obţinerea alcoolilor naftenici prin oxidarea naftenelor superioare

Tiutiunnikov, B. N., Buhştab, Z. I şi *Gasiuk, L. V.* Him. i Tehnol. Topliv i Masel, **9,** nr. 12, dec. 1964, p. 20–24.

Industrie organică

Obţinerea perfluoralcanilor şi perfluorcicloalcanilor

După prezentarea bazelor electrofluorurării substanţelor organice, se descrie electrofluorurarea fluoralcanilor, în special a difluoralcanilor şi di- şi trifluorcicloalcanilor. Prin electroliza acestor compuşi, dizolvaţi sau în suspensie în acid fluorhidric, se realizează randamente de pînă la 70% în raport cu materia primă, deci superioare celor obţinute la electrofluorurarea alcanilor cu acelaşi număr de atomi de carbon. În cazul cicloalcanilor, electrofluorurarea se realizează cu multă greutate, sau nici nu se poate realiza.
Se prezintă posibilităţile de folosire a hidrocarburilor perfluorurate.

Sander, M. şi *Blöchl, W.* Chem. Ing. Tech., **37,** nr. 1, ian. 1965, p. 7–13.

Influenţa presiunii şi raportului oxigen/metan asupra oxidării parţiale

La o anumită presiune a sistemului şi la un anumit raport oxigen/metan, se poate prevedea compoziţia gazului de sinteză prin rezolvarea simultană a ecuaţiilor echilibrelor implicate (1) $CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$, (2) $H_2O + CO \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ şi satisfacerea ecuaţiei termice ($\Delta HC + \Delta H_1 + \Delta H_2 = \int_{T_1}^{T_2} S,\ Cp$ (gaze de echilibru) dt, în care ΔHC este căldura de combustie a metanului la T_1, ΔH_1 şi ΔH_2—căldura reacţiilor (1) şi (2) la T_1, Cp — căldura specifică a gazelor de echilibru la $T_1 = 25°C$, T_2 = temperatura de reacţie. Pe baza rezolvării sistemului de ecuaţii citat cu ajutorul unui calculator electronic, se prezintă grafice redînd influenţa asupra compoziţiei gazelor de reacţie a presiunii (pînă la 35 at) şi a raportului oxigen/metan (de la 0,35 la 0,75), la temperaturi cuprinse între 1 000 şi 1 700°K.

Wellman, P. şi *Katell, S.* Petrol. Refiner, **43,** nr. 12, dec. 1964, p. 106–108.

Aditivi pentru lubrifianţi pe bază de dialchilfenolditiofosfat

Se descrie prepararea sărurilor de bariu ale acidului O,O′-di-dialchilfenolditiofosforic şi factorii preparativi care influenţează proprietăţile acestui tip de aditiv pentru lubrifianţi. Se arată că o îmbunătăţire a culorii poate fi obţinută înlocuind clorura de aluminiu folosită drept catalizator în etapa de alchilare cu clorură de zinc şi pulbere de zinc; se prezintă factorii care influenţează viscozitatea aditivului şi se determină condiţiile în vederea realizării şi îmbunătăţirii stabilităţii termice a produsului. Se discută relaţia dintre structură şi activitatea aditivului şi se indică rezultatele experimentale obţinute cu motorul Diesel.

Beneze, P., Khattab, S. A. şi *Freund, M.* Acta. Chim. Acad. Sci. Hung., **42,** nr. 2, 1964, p. 173–180.

Sinteza în faza lichidă a 4,4-dimetil-1,3-dioxanului cu răşini schimbătoare de ioni

4,4-Dimetil-1,3-dioxanul se obţine pe cale obişnuită prin condensarea izobutilenei cu aldehida formică (reacţia Prins) în mediu acid. Deoarece acest compus reprezintă intermediarul principal la obţinerea izoprenului din fracţiunea C_4, această condensare a fost studiată multilateral (fază lichid-lichid, gaz-lichid, cu sau fără presiune, la diferite concentraţii de acid sulfuric etc.).
În lucrare se propune înlocuirea catalizatorului obişnuit — acidul sulfuric — cu o răşină schimbătoare de ioni (Amberlite IR-120 sau II-120) realizîndu-se condensarea aldehidei formice ca izobutilenă, la presiune, într-un reactor cu strat fix la 70–80°C.
Viteza liniară a fluidelor are o importanţă hotărîtoare pentru reacţie, conversiile înregistrînd o valoare maximă pentru anumite valori ale acestor viteze.
Studiul cinetic a arătat că reacţia este de ordinul 3, în timp ce în cazul unui mediu omogen este de ordinul 2. O altă deosebire esenţială în cazul utilizării răşinilor schimbătoare de ioni constă în diferenţa mai mică dintre reactivităţile izobutilenei şi *n*-butenelor (în cazul utilizării fracţiunii C_4). Trebuie remarcat, însă, că 4-etil-1,3-dioxanul, care prin cracare ulterioară dă piperilenă, nu se formează decît în cantităţi foarte mici, ceea ce se poate explica printr-o izomerizare a butenei-(1) în butenă-(2). Acest lucru prezintă o importanţă majoră pentru puritatea izoprenului obţinut în faza a doua a procedeului.

Maurin, J. şi *Weisang, E.* Bull. Soc. Chim. France, nr. 12, dec. 1964, p. 3 080–3 087.

Procedee noi pentru obţinerea gazului de sinteză

Schirmer, W. Chem. Techn., **14,** nr. 1, ian. 1965, p. 1–8.

Petrochimie

Dehidrogenarea oxidativă a *n*-butenelor la 1,3-butadienă

Catalizatorii pe bază de bismut şi molibden prezintă o activitate maximă în dehidrogenarea oxidativă a *n*-butenelor la butadienă (18–20% în greutate), la raportul atomic Bi: Mo = 0,7–0,9, ca oxizi pe suport de silicagel. La 500°C, şi raport C_4H_8: O_2: H_2O = 1:0,5:4, randamentul în butadienă pe acest catalizator atinge 50%, cu o selectivitate de peste 90%, la viteze volumare de $200 \times 400\ h^{-1}$. Pe măsura ridicării raportului O_2:C_4H_8, randamentul în butadienă creşte (circa 50% de la raportul 0,65), în timp ce selectivitatea maximă, circa 90% la raportul 0,25, scade sub 80% la raportul 0,9. O dată cu ridicarea raportului, creşte şi conţinutul în CO_2 şi O_2 al gazelor de reacţie (1–2%).

Kolobihin, V. A. şi *Emelianova, E. V.* Neftehimiia, **4,** nr. 6, dec. 1964, p. 829–833.

Catalizatori superiori pentru dehidrodezalchilare

Natari, B. şi *de Maldé, M.* Petrol. Refiner, **43,** nr. 12, dec. 1964, p. 91–94.

Obţinerea butadienei prin dehidrogenarea oxidativă a *n*-butenelor pe catalizatori solizi

Iukelson, I. I. şi *Boguslavski, E. A.* Neftehimiia, **4,** nr. 6, dec. 1964, p. 834–838.

Chimie macromoleculară

Reacţia de grefare a acrilatului de metil pe polipropilenă peroxidată

Se prezintă rezultatele obţinute la studiul reacţiei de grefare a acrilatului de metil pe polipropilena izotactică peroxidată. Acrilatul de metil în prezenţa polipropilenei izotactice polimerizează la temperatura de peste 50°C (temperatura optimă fiind 75°C) formînd un amestec alcătuit dintr-un copolimer de grefare a poliacrilatului de metil pe polipropilenă din poliacrilat de metil, homopolimer, din monomer neconvertit, precum şi din polipropilenă peroxidată care nu a participat la reacţia de grefare. Prin filtrare şi spălare cu acetonă rezultă un filtrat format din acrilat de metil şi homopolimerul său şi un reziduu alcătuit din polipropilenă grefată şi negrefată.

În continuare se determină cantitatea procentuală de monomer polimerizat şi cea de polimer grefat, în raport cu cantitatea de homopolimer.
Se discută cinetica grefării.

Natta, G., Severini, F., Beati, E., Pogoraro, M. şi *Pizzotti, G.* Chim. Ind. (Milano), **47**, nr. 1, ian. 1965, p. 14–19.

Influenţa componentului organo-metalic din catalizatorul complex Ziegler-Natta asupra polimerizării polipropilenei

S-a cercetat influenţa compuşilor organo-aluminici (alchil-aluminiu) cu rol de catalizator asupra principalilor parametri ai polimerizării propilenei cu α-$TiCl_3$, folosit drept cocatalizator.
Influenţa substituentului (grupa alchil) se manifestă vizibil atît asupra vitezei de reacţie, cît şi asupra masei moleculare şi a stereoregularităţii polimerului. Viteza de reacţie la 50°C scade în cazul diferiţilor compuşi de alchil-aluminiu în ordinea: Al $(C_2H_5)_3 > Al(C_2H_5)_2F > Al(i\text{-}C_4H_9)_3 > Al(C_2H_5)_2Cl > Al(CH_3)_3 > Al(C_2H_5)_2Br \approx \approx Al(C_2H_5)_2J$.
S-a constatat că folosind $Al(C_2H_5)_3$ se obţin polimeri cu masele moleculare cele mai mici, precum şi numărul cel mai mare de componenţi amorfi. O dată cu creşterea compuşilor organo-aluminici în mediul de polimerizare scad masa moleculară şi conţinutul în substanţe extractibile în *n*-heptan rece.

Ambrož, J., Ambrož, L. şi *Nahlicova, D.* Chem. Průmysl, **14**, (39), nr. 12, dec. 1964, p. 648–651.

Iniţierea polimerizării clorurii de vinil prin reacţia hidrocarburilor clorurate inferioare cu trietilaluminiul

A fost cercetată iniţierea polimerizării clorurii de vinil la 20°C prin reacţia trietilaluminiului cu hidrocarburi clorurate inferioare. Caracterul reacţiei depinde de natura compusului clorurat folosit. Cea mai redusă activitate o are C_2Cl_4; în majoritatea cazurilor, reacţia de polimerizare este violentă. În condiţii de iniţiere ($3{,}3.10^{-3}$ moli Et_3Al, $3{,}3.10^{-2}$ moli derivat halogenat la 20 g clorură de vinil) randamentele variază de la 1,8% (C_2Cl_4) la 15% (CCl_4); derivaţii ciclici (ciclo-C_5Cl_8) au o activitate mai redusă decît izomerii liniari (C_5Cl_8). La cantitate constantă de Et_3Al, randamentul creşte cu mărirea cantităţii de derivat clorurat, atingînd 26% pentru un raport CCl_4/Et_3Al de 45:1.

Razuvaev, G. A., Sangalov, I. A., Minsker, K. S., Kogan, L. N. şi *Rabovskaia, N. S.* Dokl. Akad. Nauk SSSR, **160**, nr. 1, ian. 1965, p. 143–144.

Polimerizarea anionică a izoprenului

S-a studiat polimerizarea izoprenului cu butil-litiu în ciclohexan. Reacţia este autocatalitică, întrucît poliizoprenul-litiu format are rol de catalizator.
Reacţia de iniţiere este complexă; ordinul de reacţie este 1 în raport cu monomerul şi 0,7 în raport cu butil-litiu. În cazul reacţiei de propagare izolate, ordinul este de 1/4, ceea ce a fost pus în legătură cu o împătrită asociere a grupelor finale active ale catenei.
Adăugarea de tetrahidrofuran duce la o puternică creştere a vitezei reacţiei de iniţiere. Întrucît la adăugarea unor cantităţi mici de tetrahidrofuran are loc numai o slabă schimbare a ordinului cinetic, se deduce că agregatele se desfac cu greutate.
Microstructura polimerului, determinată prin măsurători de RMN, arată o tranziţie netă de la structura 1:4 la structura 3:4. Polaritatea dizolvantului creşte prin adiţie de tetrahidrofuran.

Worsfold, D. J. şi *Bywater, S.* Can. J. Chem., **42**, nr. 12, dec. 1964, p. 2 884–2 892.

Polimerizarea acetilenelor substituite. I. Polimerizarea cationică a fenilacetilenei

Se arată că substituţia unui atom de hidrogen acetilenic cu o grupă fenil permite obţinerea unor polimeri cu masă moleculară mică de tip polienic, ca şi un produs de adiţie, trifluoracetatul de vinil. Acest lucru concordă cu observaţiile anterioare asupra adiţiei acidului trifluoracetic la compuşii vinilici şi asupra reacţiilor acidului trifluoracetic cu 1- şi 3-hexină.

Polimerizarea fenilacetilenei, catalizată de acizi, diferă de cea a olefinelor prin formarea unui complex de adiţie din polimer şi acidul nereacţionat. Măsurători cinetice au arătat că reactivitatea lanţului polimer în formare descreşte cu lungimea acestuia. În această reacţie de polimerizare pe lîngă acidul trifluoracetic se foloseşte drept iniţiator şi eteratul trifluorurii de bor.

Lee, B. E., North, A. M. Makromol. Chem., **79**, noiemb. 1964, p. 135–148.

Modificarea materialelor plastice prin «grefare» radioactivă

Problema modificării caracteristicilor polimerilor sub efectul radiaţiilor constituie un domeniu modern, în plină dezvoltare. Se expun baza modificării structurii şi cinetica de formare a polimerilor «grefaţi» şi se arată modificările rezultate, indicîndu-se cazurile cele mai convenabile pentru aplicarea practică a procedeului. De asemenea se prezintă rezultatele obţinute în urma iradierii stirenului, acrilonitrilului, metacrilatului de metil, polietilenei, polipropilenei, polistirenului, poliizobutilenei, copolimerilor polivinil alcoolului, poliamidei ş.a. Rezultate remarcabile se obţin prin iradierea fluoroplastelor.

Možišek, M. şi *Klimánek, L.* Chem. Listy, **58**, nr. 12, dec. 1964, p. 1 396–1 429.

Autooxidarea polipropilenei sindiotactice

Dulog, L., Radlumann, E. şi *Kern, W.* Makromol. Chem., **80**, dec. 1964, p. 67–74.

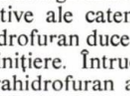
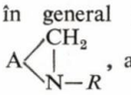
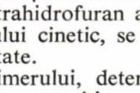
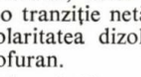
Coloranţi

Compoziţia polimerilor acrilici şi substantivitatea lor faţă de coloranţii bazici

Se discută mecanismul vopsirii polimerilor acrilici cu coloranţi cationici. Polimerii de acest tip, obţinuţi cu catalizatori redox, ca şi alte fibre acrilice tehnice, conţin un amestec de grupe acide tari şi slabe. Coloranţii cationici sînt adsorbiţi pe aceste grupe printr-un mecanism de schimb ionic, adică moleculele colorantului substituie hidrogenul sau cationii metalici din polimer. La *p*H scăzut, adsorbţia are loc întîi pe grupele acide tari. Cu creşterea *p*H-ului sau a concentraţiei cationilor metalici în baia de vopsire, adsorbţia colorantului scade.
Adsorbţia de echilibru este descrisă în mod corect de ecuaţia Langmuir, modificată în mod corespunzător pentru cele două tipuri de centri activi de vopsire, ţinînd cont şi de substituţia cationilor existenţi iniţial în fibră.

Balmforth, D., Bowers, C. A. şi *Guion, T. H.* J. Soc. Dyers and Colourists, **80**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 577–583.

Coloranţi imidazolici. XIII. Reducerea scheletului aroilenimidazolic cu hidrură de litiu-aluminiu

La reducerea amidelor ciclice cu $LiAlH_4$ se pot obţine în general patru derivaţi: amina ciclică saturată  , aminoalcoolul aciclic primar  , aminoaldehida  sau imina ciclică nesaturată  . Reducerea 1,2-benzoilenbenzimidazolului cu $LiAlH_4$ a dus — în funcţie de condiţiile reacţiei — la formarea 11 H-izoindol-(2,1-*a*)-benzimidazol-11-olului sau a 2-(2-benzimidazolil)-benzilalcoolului, care trece, prin tratare cu PBr_3, în 1,2-benzilen-benzimidazol. În condiţii similare, 1,2-naftoilenbenzimidazolul duce la formarea 7 H-benzimidazo-(2,1-*a*)-benz-(*d*, *e*)-izochinolinei şi a 7 H-benzimidazo-(2,1-*a*)-benz-(*d*, *e*)-izochinolin-7-olului în cele două forme tautomere, a căror structură electronică diferită se manifestă prin coloraţia roşie în soluţiile de acid sulfuric concentrat.

Arient, J., Havlíčková, L. şi *Šloser, J.* Collection Czech. Chem. Commun., **29**, nr. 12, dec. 1964, p. 3 115–3 121.

Coroziune

Studii fundamentale asupra protecţiei anodice. Oţel carbon în acid sulfuric

Se prezintă rezultatele unui studiu efectuat pentru stabilirea posibilităţii de protecţie anodică a oţelului carbon la diferite concentraţii de acid sulfuric. Comportarea la polarizare anodică a oţelului carbon în acid sulfuric a fost cercetată prin tehnici potenţiostatice în acid sulfuric de concentraţii cuprinse între 0,5 şi 96,4% şi la temperaturi între −1 şi + 88°C. S-a constatat că la concentraţii de 50−60% H_2SO_4 are loc o deplasare a curbei de polarizare spre potenţiale catodice mai mari şi curent mai intens, pe cînd concentraţia între 60 şi 96,4% H_2SO_4 deplasează curba de polarizare spre potenţiale catodice mai mari şi curent mai slab. O creştere de temperatură duce la curent mai intens şi descreşte domeniul de potenţial pasiv. Se interpretează, din punct de vedere inginerese, parametrii de polarizare anodică, ca, de exemplu: curentul critic, curentul pasiv în funcţie de schimbarea concentraţiei acidului sulfuric şi a temperaturii. Se ajunge la concluzia că protecţia anodică ar putea fi folosită cu oţel carbon şi acid sulfuric de concentraţii mai mari de 60% şi mai mici de 20% şi la temperaturi de 60−70°C.

Foroulis, Z. A. Ind. Eng. Chem., Process Design Develop., **4,** nr. 1, ian. 1965, p. 20−25.

Comportarea oţelului şi aliajelor de oţel sub acţiunea soluţiilor apoase conţinînd hidrogen sulfurat

Oţelurile aliate şi nealiate pot fi corodate prin expunere la condensate conţinînd hidrogen sulfurat. Se prezintă date privind influenţa tensiunilor şi rezistenţei, a compoziţiei chimice (în special conţinutul de sulf) şi distribuţiei sulfurilor în oţel, a structurii şi prelucrării la rece a oţelurilor, precum şi a efectului *p*H-ului fazei lichide, a presiunii parţiale a hidrogenului sulfurat şi a straturilor superficiale.

Lorenz, K. şi *Medawar, G.* Erdöl Kohle, **17,** nr. 12, dec. 1964, p. 1 015−1 020.

Aliajele cupru-nichel în construcţia de aparate

Au fost cercetate din punctul de vedere al rezistenţei mecanice şi la coroziune o serie de aliaje pe bază de cupru-nichel. Printre acestea au fost: aliaje pe bază de Ni-Cu-Fe cu conţinut ridicat de nichel; aceleaşi — cu conţinut ridicat de cupru; aliaje Ni-Cu cu conţinut ridicat de nichel (circa 67% Ni) şi adaosuri de fier şi mangan; aliaje Ni-Cu cu conţinut ridicat de cupru; aliaje Ni-Cu folosite pentru alierea bronzurilor de aluminiu; aliaje de sudură pe bază de Ni-Cu. Se dau caracteristicile unui număr de aliaje din categoriile citate, arătîndu-se domeniile de aplicaţie indicate.

Katz, W. Werkstoffe Korrosion, **15,** nr. 12, dec. 1964, p. 977−987.

Viteza de coroziune a oţelului-3 în funcţie de temperatura halogenurilor de litiu

Clorura şi bromura de litiu se folosesc ca agenţi de absorbţie a vaporilor de apă în instalaţiile frigorifice care funcţionează pe principiul absorbţiei. Aceste utilaje se caracterizează printr-o eficacitate foarte mare. Soluţiile nesaturate ale sărurilor de litiu folosite în acest scop au diferite compoziţii, cea mai uzuală fiind cea care conţine 65% LiBr şi 44% NiCl.

Studiind comportarea acestor soluţii din punctul de vedere al efectului corodant asupra oţelului-3, din care sînt confecţionate majoritatea pieselor acestor agregate, s-a stabilit că viteza de coroziune scade sensibil o dată cu creşterea concentraţiei halogenurilor de litiu.

Efectul corodant al acestor soluţii creşte o dată cu temperatura în intervalul 20−60°C pentru clorura şi bromura de litiu şi în intervalul 20−80°C pentru iodura de litiu.

Un alt factor important al activizării procesului de coroziune în acest caz îl constituie prezenţa oxigenului dizolvat în soluţia de halogenuri de litiu.

Cantitativ, coroziunea oţelului-3 într-o soluţie de bromură de litiu (0,24 *n*) la temperatura de 20°C se ridică la 0,033 g/m³. h, în timp ce în atmosferă de oxigen, la 0,768 g/m³. h.

Paramonova, R. A. şi *Balezin, S. A.* J. Prikl. Him., **38,** nr. 1, ian. 1965, p. 84−87.

Efectul curentului alternativ asupra coroziunii electrolitice a oţelului. I. Măsurători-model ale acţiunii curentului alternativ asupra coroziunii oţelului

Cercetări efectuate în vederea stabilirii acţiunii curentului alternativ asupra coroziunii electrolitice a oţelului au arătat că sub acţiunea acestui curent coroziunea suprafeţei oţelului este mărită, coroziunea datorită activităţii elementelor locale este modificată, iar distribuţia neregulată a curentului alternativ produce fenomene corosive la suprafaţa oţelului. Aceste fenomene pot fi explicate prin acţiunea curentului alternativ asupra polarizării şi, respectiv, asupra vitezei procesului de electrod.

Dévay, J., Szegedi, R. şi *Lábody, I.* Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **42,** nr. 3, 1964, p. 191−205.

Acţiunea curentului alternativ asupra coroziunii electrolitice a oţelului. II. Măsurători de laborator asupra coroziunii cauzate de curentul alternativ

Dévay, J., Szegedi, R. şi *Lábody, I.* Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **42,** nr. 3, 1964, p. 207−226.

Noi materiale duroplastice pentru acoperiri cu rezistenţă termică şi chimică ridicată

Salmen, H. Werkstoffe Korrosion, **15,** nr. 12, dec. 1964, p. 995−1 000.

Agenţi activi de suprafaţă

Determinarea spumei agenţilor de suprafaţă cu ajutorul unei metode de spumare prin frecare

Deşi există diferite metode pentru determinarea puterii de spumare a agenţilor de suprafaţă, ele nu dau rezultate apropiate, atît din cauza aparaturilor diferite, cît şi, mai ales, din cauza deosebirii de a produce spuma. De aceea, s-a urmărit dezvoltarea unei metode de determinare a spumei la care spuma să fie produsă în mod similar celor mai multe aplicaţii din practică. Aparatul folosit în acest scop elimină pe cît posibil erorile manuale. Spuma este produsă prin frecarea unei perii de perlon de un cilindru de sită introdus în soluţia agentului de suprafaţă; peria se mişcă în mod constant, cu 2 600 rot/min. Ca urmare a mişcării orizontale a periei, nivelul spumei nu este deranjat, ceea ce uşurează stabilirea curbelor volumul spumei/timp.

Aparatul permite determinarea volumului spumei, a factorului de spumare, a capacităţii de legare a apei, a stabilităţii spumei, precum şi a capacităţii ei de încărcare cu grăsime, la diferite temperaturi cuprinse între 20 şi 90°C. Reproductibilitatea metodei este ± 5%.

Wilmsmann, H. Fette, Seifen, Anstrichmittel, **66,** nr. 11, noiemb. 1964, p. 955−961.

Studii calorimetrice asupra sistemelor alcool *n*-alifatic + apă şi alcool *n*-alifatic + apă — detergent

S-au făcut măsurători calorimetrice ale căldurilor de dizolvare a alcoolilor *n*-alifatici (de la metanol la hexanol) în soluţii diluate de apă şi în soluţii diluate de detergenţi ionici (bromuri de alchiltrimetilamoniu, dodecilsulfat de sodiu). Valorile sînt cuprinse între 2,39 ± 0,03 kcal/mol (etanol) şi 1,11 ± 0,08 kcal/mol (1-hexanol) în apă la 25°C şi 1,55 ± 0,02 kcal/mol (*n*-butanol) şi 0,60 ± 0,03 kcal/mol (*n*-hexanol) în soluţia de detergent. Căldurile de transfer ale alcoolilor din apă la micelile de săpun (0,40−0,50 kcal/mol) sînt asemănătoare cu cele găsite pentru transferul moleculelor de săpun cu catenă scurtă din apă la micelii de săpun cu catenă lungă. Se discută energetica solubilizării alcoolilor şi a transferului grupelor metilenice, cu aplicare la termodinamica adsorbţiei.

Aveyard, R. şi *Lawrence, A.S.C.* Trans. Faraday Soc., **60,** nr. 504, dec. 1964, p. 2 265−2 278.

Medicamente

Agenţi carcinolitici potenţiali. II. Fluoretilamine prin reducerea fluoracetamidelor cu diboran

În timp ce la reducerea cu $LiAlH_4$ a fluoracetamidelor are loc hidrogenoliza legăturii C−F, diboranul, care este inert faţă de legături carbon-halogen, este un agent de reducere selectiv. Pornind de la fluoracetamidele $FCH_2—CONHR$ ($R = CH_2CH_2OH$, CH_2CH_2Cl, CH_2CH_2F, **H**) în soluţie de tetrahidrofuran sau diglimă, prin reducerea cu diboran, se obţin fluoretilaminele

corespunzătoare cu randamente de 60—80%. Reacţia este aplicabilă la toate amidele, din propionamidă obţinîndu-se propilamină cu randament de 51%.

Papanastassiou, Z. B. şi *Bruni, R. J.* J. Org. Chem. **29**, nr. 10, oct. 1964, p. 2 870—2 872.

Încercări de sinteză în grupa alcaloizilor cu acţiune hipotensivă. 34. Sinteza lactonei acidului (±)-17β-metil-17-desmetoxireserpinic

Se descrie o metodă de sinteză a lactonei acidului (±)-17β-metil-17-desmetoxireserpinic şi a lactonei acidului (±)-17β-metil-17-desmetoxiizoreserpinic, pornind de la lactona acidului 2-metil-3β, 5β-epoxi-8β-hidroxi-3,4,5,8,9α,10α-hexahidro-1-naftoic.

Întrucît cercetările farmacologice au arătat că natura substituenţilor în poziţia 17α nu influenţează acţiunea hipotensivă a produselor, s-a studiat sinteza 17β-metil-17-desmetoxireserpinei, comparîndu-se proprietăţile ei farmacodinamice cu ale 17α-metilizomerului.

Pe baza spectrelor infraroşii şi a teoriei conformaţiei se discută formarea acestor substanţe, precum şi unele anomalii structurale.

Ernest, I. şi *Kakáč, B.* Collection Czech. Chem. Commun., **29**, nr. 11 noiemb., 1964, p. 2 663—2 680.

Germinarea şi creşterea cristalelor în clorpromazină

Clorpromazina (10-dimetilaminopropilfenotiazina), medicament cu largi utilizări, este dificil de purificat prin tehnica uzuală a topirii zonale, datorită fenomenelor extreme de suprarăcire, chiar la temperatura heliului lichid. Materialul lichefiat suferă o tranziţie la stare sticloasă la —30°C. Viteza maximă de germinare a cristalelor este la —50°C, cînd substanţa este în stare sticloasă. Creşterea cristalelor în formă de plăci hexagonale pornind de la aceşti germeni are loc cu viteză maximă la +31°C, în stare lichidă. Pe baza acestor date se poate elabora un aparat practic pentru rafinare prin topire zonală.

Ehlers, W. şi *Haneman, D.* J. Chem. Phys., **41**, nr. 8, 15 oct. 1964, p. 2 458—2 461.

Despre benzizotiazolone: o grupă de combinaţii cu un larg spectru de acţiune bacteriostatică şi fungistatică

Au fost sintetizaţi, după metode cunoscute, diferiţi derivaţi ai 1,2-benzizotiazolonei, la care s-au studiat efectele bacteriostatice şi fungistatice. S-a stabilit că, prin substituţie adecvată, se obţin din 1,2-benzizotiazolonă, derivaţi cu un spectru bacteriostatic şi fungistatic larg şi uniform, fiind superiori, în această privinţă, unor derivaţi ai acidului tiosalicilic. Cel mai important dintre aceşti compuşi este 6-clor-1,2-benzizotiazolona.

Fischer, R. şi *Hurni, H.* Arzneimittel-Forsch., **14**, nr. 12, dec. 1964, p. 1 301—1 306.

Relaţia dintre structura chimică a propionitrililor β-substituiţi şi proprietăţile lor toxicologice

Vitorski, A. P., Buţkene, A. I. şi *Buţkus, P. F.* J. Vses. Him. Obşcestva im. D. I. Mendeleeva, **9**, nr. 6, noiemb.-dec. 1964, p. 669—700.

Materiale plastice şi fibre sintetice

Izomerizarea catalitică a poliesterilor acidului maleic

Poliesterii nesaturaţi, care se întăresc ulterior prin copolimerizare cu stiren, se obţin în majoritatea cazurilor din anhidrida maleică. Prin policondensarea acidului maleic şi a derivaţilor săi cu polioli poate avea loc, în anumite condiţii, o izomerizare la acid fumaric. Acest fenomen este de mare importanţă deoarece are o directă influenţă asupra parametrilor de copolimerizare cu combinaţiile vinilice.

Studiindu-se izomerizarea unor astfel de poliesteri nesaturaţi ai anhidridei maleice cu hexandiol-1,6, cu diferiţi catalizatori, s-a constatat că, în cazul unei catalize acide, creşterea proporţiei de acid fumaric este proporţională cu excesul molar de anhidridă maleică. Cataliza acidă este deosebit de eficace în cazul folosirii *p*-toluensulfoclorurii, cînd efectul acesteia se manifestă chiar la 100°C, policondensarea propriu-zisă fiind accelerată şi ea în cazul acesta.

Printre alţi catalizatori de izomerizare folosiţi cu rezultate bune se numără aminele secundare, în special piperidina, 2-mercaptobenztiazolul, disulfura de tetrametiltiuram şi pentasulfura de antimoniu.

Determinările cantitative ale gradului de izomerizare a produsului policondensat s-au efectuat prin metoda polarografică.

Gulbins, E., Funke, W. şi *Hamann, K.* Kunststoffe, **55**, nr. 1, ian. 1965, p. 6—10.

Polimerizarea 4-metilpentadienei-(1,3)

Spre deosebire de butadiena şi izoprenul, la polimerizarea cărora, în prezenţa metalelor alcaline, se observă o creştere sensibilă a structurilor 1,2 şi 3,4, la trecerea de la litiu la sodiu, în cazul polimerizării 4-metilpentadienei-1,3 natura metalului nu are nici un efect sensibil asupra structurii polimerului rezultat. Proporţia de unităţi structurale 1,2 se ridică în cazul acesta, indiferent dacă se foloseşte litiul, sodiul sau potasiul, la 11—13%.

În cazul folosirii drept catalizator pentru polimerizarea olefinei a butil litiului în diferiţi dizolvanţi, conţinutul de structuri 1,2 scade sensibil pe măsura creşterii bazicităţii dizolvantului. Astfel, în mediu de eter izopropilic se obţine o proporţie de 34% unităţi structurale 1,2, în eter dietilic 25%, în trietilamină — 21%, în metilal — 17,4%, iar în tetrahidrofuran numai 12,7%.

Lifşiţ, I. A., şi *Stepanova, V. I.* Vîsokomolekul. Soedin., **7**, nr. 1, ian. 1965, p. 181.

Copolimeri grefaţi ai celulozei cu stiren

După ce s-au stabilit condiţiile de grefare a celulozei din bumbac cu stiren, sub acţiunea radiaţiilor gamma provenite de la ^{60}Co, s-au studiat de asemenea, cinetica acestui proces şi proprietăţile principale ale noilor copolimeri obţinuţi.

Grefarea stirenului are loc în aceste condiţii, în soluţiile unor dizolvanţi polari, ca, de exemplu metanolul, dar nu în dizolvanţi nepolari (benzen, toluen, dicloretan sau tetraclorură de carbon). Pe lîngă copolimerul amintit s-au obţinut şi cantităţi mici de polistiren.

În ceea ce priveşte modificarea unor proprietăţi ale celulozei prin acest procedeu, deosebiri esenţiale se pot observa mai ales la cele termodinamice. Astfel, o dată cu creşterea conţinutului de stiren în copolimer se înregistrează o scădere sensibilă a căldurii de umectare şi a absorbţiei de vapori de apă. Prin acest procedeu se obţine o celuloză modificată, a cărei rezistenţă faţă de acizii minerali este mult ameliorată.

Azuzov, U., Usmanov, H. U. şi *Sadikov, M. U.* Vîsokomolekul. Soedin., 7, nr. 1, ian. 1965, p. 19—24.

Influenţa diferitelor modificări de structură ale polipropilenei izotactice asupra proceselor de deformare

Jambrich, N. şi *Diacik, I.* Faserforsch. Textiltechn., **15**, nr. 12, dec. 1964, p. 589—598.

Unii moduli de elasticitate ai policarbonaţilor bisfenolului A

Robertson, R. E. şi *Buenker, R. J.* J. Polymer Sci. A, **2**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 4 889—4 902.

Produse fitofarmaceutice

Proprietăţile şi activitatea fungicidă a unor derivaţi arilici ai acidului hidroxamic

S-au cercetat o serie de derivaţi cloruraţi ai acizilor benzen-, fenil- şi difenilacetohidroxamici, la care, după cum au demonstrat experienţe precedente clorul constituie stimulatorul cel mai puternic al caracteristicilor fungicide.

Activitatea fungicidă a fost studiată pe următoarele ciuperci test: *Fusarium culmorum, Alternaria tenuis* şi *Rhizoctonia solani.* Cercetările au arătat că derivaţii acidului benzenhidroxamic prezintă acţiunea fungicidă cea mai mare, compuşii derivaţi din acidul fenilacetohidroxamic prezintă o eficacitate biologică slabă sau moderată (în special derivaţii cu clor, brom, iod, în poziţia para), iar derivaţii acidului difenilacetohidroxamic prezintă o activitate fungicidă neînsemnată.

Buraczewski, K., Czerwinska, E., Eckstein, Z., Grochowski, E., Kowalik, R. şi *Plenkiewicz, J.* Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Chim., **12**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 773—779.

Carbinul — un ierbicid pentru combaterea ovăzului sălbatic

Carbinul este un preparat pe bază de 4-clor-2-butinil-*N*-(3-clorfenil)-carbamat. Substanţa activă în stare pură

este cristalină şi are p.t. = 76—78°C. Solubilitatea în apă la 25°C este de 0,001/100 g. Produsul are o toxicitate redusă pentru animale cu sînge cald (LD_{50} pentru şoareci 1 350 mg/kg) şi nu se acumulează în organism. Sub formă de concentrat emulsionabil se foloseşte pentru combaterea ovăzului sălbatic în culturile de cereale, plante furajere, sfeclă de zahăr, in, cartofi, rapiţă şi altele. Doza de aplicare este de 0,5—0,75 kg s.a./ha. Preparatul nu este fitotoxic pentru culturile respective şi permite realizarea unor sporuri de recoltă însemnate.

Markelov, G. A. Zascita Rast. ot Vreditelei i Boleznei, **9**, nr. 12, dec. 1964, p. 28—30.

Hidrogenul fosforat ca fumigant

Doktorov. A. T. Zascita Rast. ot Vreditelei i Boleznei, **9**, nr. **12**, 1964, p. 47.

Insecticide sistemice

Schrader, G. Farm. Chem., **127**, nr. 12, dec. 1964, p. 34—36.

Chimie analitică

Analiza crioscopică a pesticidelor organo-fosforice: malathion, dimethoate, O,O-dietil-O-2-piraziniltiofosfat şi phorate

Se descrie o metodă crioscopică pentru determinarea purităţii insecticidelor organo-fosforice, care constă în măsurarea temperaturii de echilibru a unui sistem solid-lichid, în care compusul de analizat se congelează lent sau se topeşte. Metoda nu dă interferenţe pentru impurităţile însoţitoare şi nu necesită un etalon. Ea permite analiza produselor cu purităţi apropiate de 100%, întrucît măsoară direct concentraţia impurităţilor prezente, indiferent de natura acestora.

Se prezintă rezultatele determinării crioscopice a purităţii malathionului, dimethoate-ului, zinophosului şi phorate-ului.

Best, R. J. şi *Hersch, N. R.* J. Agric. Food. Chem., 12, nr. 6, noiemb.-dec. 1964, p. 546—549.

Determinarea aurului din soluri cu Verde strălucitor

Metoda pentru determinarea aurului din soluri se bazează pe coprecipitarea aurului împreună cu telurul în prezenţă de ioni Fe^{3+} şi Cu^{2+} urmată de o determinare, fie spectrofotometrică, fie colorimetrică, în prezenţă de Verde strălucitor. Spectrul de absorbţie al complexului dintre aur şi Verde strălucitor prezintă un maximum la 650 mμ. Se constată o bună concordanţă a rezultatelor cu cele obţinute prin analiză igneie.

Stanton, R. E. şi *Mc. Donald, A. J.* Analyst, **89**, dec. 1964, p. 767—770.

Analiza urmelor de hidrocarburi

Hidrocarburile C_5—C_9 prezente în cantităţi de 1—20 p.p.m. în bioxid de carbon natural purificat sînt dozate prin cromatografie de gaz (aparat Fractovap C, detector cu ionizare de flacără) pe o coloană de 80 cm lungime 0,4 cm diametru, umplută cu 10% Apiezon L pe Thermolit 0,1—0,16 mm, la 100°C, cu amestec 1:1:10 gaz purtător — hidrogen — oxigen. Asemănător (umplutură 30% oxidipropionitril, temperatură 40°C) se determină impurităţile C_2—C_9 (0,5—1 000 p.p.m.) în metan şi în gazul de cracare a metanului (C_2—C_7, 0,1—300 p.p.m.) conţinînd şi hidrocarburi aromatice şi nesaturate.

Freund, M., Szepesy, L. şi *Simon, T.* Erdöl Kohle, **17**, nr. 12, dec. 1964, p. 995—997.

Separarea germaniului (IV) de vanadiu (V) şi titan (IV) prin schimb de ioni

Se propune o metodă de separare a germaniului de titan şi vanadiu prin cromatografie prin schimb de ioni. Procedeul este rapid şi simplu, eliminîndu-se fazele de extracţie, distilare şi dizolvare, care măresc considerabil durata analizei. S-au folosit cationitul puternic acid KU—2 şi anionitul puternic bazic EDE—10.

S-a cercetat gradul de adsorbţie al germaniului pe cationitul în forma H^+ şi anionitul în forma Cl^-, în funcţie de aciditatea soluţiilor iniţiale. Experienţele s-au efectuat atît în condiţii statice, cît şi dinamice.

Se prezintă rezultatele separării germaniului de titan, vanadiu şi fier. Metoda propusă a dat rezultate bune şi poate fi aplicată la separarea germaniului de impurităţile însoţitoare în diverse minereuri.

Şişkov, D. şi *Peteva Iordanova, S.* Compt. Rend. Acad. Bulgare. Sci., **17**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 1 027—1 030.

Determinarea spectrofotometrică a ionului azotat în îngrăşăminte complexe

A fost pusă la punct o metodă spectrofotometrică de determinare a ionilor azotat din îngrăşăminte mixte şi complexe. Metoda se bazează pe măsurarea densităţii optice a soluţiilor la 310—320 mμ, zonă în care este situată banda de absorbţie a ionului azotat. În această zonă, curba de absorbţie a impurităţilor trece printr-un minim şi este paralelă cu axa absciselor. Se dă formula de calcul pentru determinarea concentraţiei ionului azotat din îngrăşăminte. Eroarea relativă medie a metodei este de circa 3%.

Filippov, M. P., Kaganski, J. M., Pancenko, V. S. şi *Kuţenko, V. P.* Zavods. Labor., **30**, nr. 12, dec. 1964, p. 1 444—1 446.

Determinarea continuă a conţinutului de hidrogen în amestecuri complexe de gaze prin difuziune

Se descrie determinarea continuă şi automată a concentraţiei de hidrogen a unor amestecuri de gaze (H_2, O_2,N_2), la presiuni şi temperaturi ridicate (pînă la 800°C şi 140 at), prin măsurarea presiunii hidrogenului ce difuzează printr-o membrană de paladiu într-un vas închis evacuat în prealabil. Se măsoară dependenţa vitezei de difuziune a hidrogenului prin paladiu în vas evacuat şi în vas umplut cu azot, de temperaturi de la 200 la 400°C. În procesul de difuziune participă doar hidrogenul în exces, hidrogenul stoechiometric faţă de oxigen fiind probabil ars pe suprafaţa paladiului.

Riabov, V. P. J. Fiz. Him., **38**, nr. 12, dec. 1964, p. 3 031—3 034.

Determinarea volumetrică a staniului în combinaţiile sale organometalice

Pentru determinarea staniului în combinaţiile sale organometalice se foloseşte mai ales metoda gravimetrică, care constă în determinarea pe această cale a SnO_2 obţinut la descompunerea substanţei de analizat. Această metodă durează aproximativ două ore, ceea ce constituie un dezavantaj mare.

Elaborîndu-se o nouă metodă de dozare volumetrică a staniului din astfel de combinaţii, se propune descompunerea prealabilă a acestora cu un amestec puternic oxidant: $HClO_3$ + HCl. Bioxidul de clor, precum şi clorul activ astfel obţinut transformă staniul din combinaţia organică în $[SnCl_6]^{2-}$, care se complexează ulterior ca şi complexonul Chelaplex (III). Metoda de dozare propriu-zisă a staniului se bazează pe titrarea excesului de complexon neintrat în reacţie cu acetat de zinc, în prezenţă de violet de pirocatechină. Clorul eventual prezent în mediul de reacţie şi care ar putea distruge indicatorul se îndepărtează prin fierbere sau adăugare de cîteva picături de soluţie de tiosulfat.

Efectuarea acestei analize durează 10—20 min.

Geyer, R. şi *Seidlitz, H. J.* Z. Chem., **4**, nr. 12, dec. 1964, p. 468.

Determinarea colorimetrică a monoetanolaminei

Liande, J. V. şi *Cerkaski, A. A.* Zavodsk. Labor., **30**, nr. 12, dec. 1964, p. 1 446—1 447.

Măsurarea viscozităţii soluţiilor nediluate de polimeri cu ajutorul ultrasunetelor

Parleşkevici, N. I. şi *Kogan, I. N.* Plasticeskie Massî, **6**, nr. 1, ian. 1965, p. 49—52.

Noi tehnici de microspectrofotometrie în infraroşu a substanţelor solide

Bandet, P., Otten, Cl. şi *Cherbuliez, E.* Helv. Chim. Acta, **47**, nr. 8, dec. 1964, p. 2 430—2 443.

Diverse

Explozie la oxidarea tetralinei cu peroxid de hidrogen în acetonă

Întrucît s-au raportat explozii la obţinerea tetralonei din tetralină şi peroxid de hidrogen în acetonă, se prezintă condiţiile de lucru pentru evitarea accidentelor. Se lucrează la 30—40°C, în prezenţă de V_2O_5, oxidînd tetralina dizolvată în acetonă cu mici porţiuni de H_2O_2 30—40% care se adaugă numai după ce precedenta porţiune a reacţionat. Acetona folosită trebuie distilată în prealabil de pe $KMnO_4$; acizii minerali trebuie să lipsească chiar în urme.

Treibs, W. Angew. Chem., **76**, nr. 24, dec. 1964, p. 990.

Unele aspecte ale mecanizării muncii în industrie

Ode, I. Chemik (Gliwice), **17**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 418—419.

Informaţii economice

Industria chimică bulgară a început să se dezvolte în anii puterii populare, axîndu-şi activitatea din primii ani de dezvoltare pe acoperirea nevoilor agriculturii. În anul 1949 a fost pusă în funcţiune uzina de la Dimitrovgrad, care avea o capacitate de producţie iniţială de 70 000 t/an azotat de amoniu şi care a atins în prezent o capacitate de producţie de 240 000 t/an. Uzina dispune în prezent de o capacitate de producţie de amoniac de 140 000 t/an. Utilajul a fost livrat de către U.R.S.S., sinteza avînd loc la 520°C şi 300 at în prezenţă de catalizatori de fier şi crom. Hidrogenul necesar provine din gazeificarea lignitului. În acest an se va trece pe păcură.

În cadrul uzinei de la Dimitrovgrad există şi o instalaţie de acid sulfuric cu o capacitate de producţie actuală de 140 000 t/an. Fabricaţia de îngrăşăminte fosfatice a atins în anul trecut 62 000 t P_2O_5. În cadrul uzinei există de asemenea o instalaţie de 20 000 t/an formaldehidă, precum şi o instalaţie de 35 000 t/an uree, ceea ce permite fabricarea de răşini ureoformaldehidice. Totodată, uzina dispune de o secţie de preparare a sulfului, care are o capacitate de producţie de 4 000 t/an cu care se acoperă nevoile industriei de cauciuc şi ale agriculturii. Personalul uzinei de la Dimitrovgrad este de 4 300 de salariaţi, din care 450 ingineri.

Uzina de la Stara Zagora pusă în funcţiune în anul 1963 are o capacitate de producţie de 450 000 t/an îngrăşăminte chimice. Utilajul este parţial sovietic, parţial bulgar, cîteva utilaje fiind de provenienţă austriacă şi germană. Ca şi uzina de la Dimitrovgrad, uzina de la Stara Zagora foloseşte ca materie primă lignitul supus iniţial unei deshidratări. Uzina dispune de instalaţii pentru sinteza amoniacului cu o capacitate de producţie de 200 000 t/an, cu o mărire în curs cu încă 30 000 t/an. Anul trecut se construia o secţie de uree şi se prevede construirea unei secţii de caprolactamă şi pentru fabricarea poliamidelor. Uzina are 3 000 de salariaţi.

Principala uzină de produse sodice se află amplasată la Reka — Devnia în apropiere de Varna. Această uzină produce anual circa 260 000 t carbonat de sodiu şi 30 000 t hidroxid de sodiu. În această uzină se produc, de asemenea, 12 000 t/an clor, care serveşte la fabricarea acidului clorhidric, a clorurii de calciu şi a policlorurii de vinil pentru care s-a pus în funcţiune în anul 1963 o instalaţie cu o capacitate de producţie de 12 000 t/an. Instalaţia de electroliză livrată de către R. D. Germană funcţionează cu celule cu diafragmă de 15 000 A. Pentru extinderea capacităţii se construieşte o nouă hală cu celule de 25 000 A. Pentru fabricarea clorurii de vinil acetilena se obţine din carbidul produs în cadrul aceleiaşi uzine.

Secţiile de clorură de vinil monomer şi polimer sînt livrate de R. D. Germană. În apropiere de Plovdiv, cu ajutorul Uniunii Sovietice, a început în anul 1961, construirea unui combinat pentru metale neferoase. Producţia de zinc a început chiar în anul 1961, iar cea de plumb în anul 1963. Capacitatea de producţie actuală este de 36 000 t/an zinc şi 48 000 t/an plumb. În prezent se extind capacităţile la 50 000 t/an zinc şi o cantitate echivalentă de plumb. Uzina este deservită de 2 300 de salariaţi, din care 60 ingineri. O dată cu prepararea zincului, care în final se obţine electrolitic cu o puritate de 99,6%, se recuperează cadmiu care se obţine de asemenea prin electroliză.

În ceea ce priveşte obţinerea plumbului, după prepararea concentratelor, acestea sînt reduse cu cocs în furnale, iar plumbul brut rezultat este afînat la o puritate de 99,98%.

O altă instalaţie pentru prelucrarea zgurelor a fost recent pusă în funcţiune pentru a recupera cantităţi suplimentare de plumb şi zinc.

Pentru dezvoltarea industriei petrochimice, în anul 1963 a fost pusă în funcţiune la 12 km de Burgas o instalaţie care prelucrează anual 2 mil. t ţiţei de provenienţă sovietică. Această rafinărie cuprinde două instalaţii de distilare atmosferică, fiecare cu o capacitate de prelucrare de 1—1,5 mil. t anual şi o instalaţie de reformare catalitică folosind drept catalizator platina pe suport de alumină, funcţionînd la 480—520°C la o presiune de 35—40 at. Această rafinărie acoperă 80% din necesarul intern de benzină, livrată cu un indice octanic de 80—95. Producţia de butan a rafinăriei este de circa 10 000 t/an. Desulfurarea fracţiunilor petroliere are loc la 380—400°C sub presiunea de 30—40 at, în prezenţa hidrogenului şi a unui catalizator de cobalt şi molibden pe suport de alumină şi permite recuperarea a circa 5 000 t/an sulf. Depozitarea benzinei se face în rezervoare din beton armat, avînd fiecare o capacitate de 10 000 m^3, care sînt amplasate subteran şi acoperite cu un strat de apă. Pînă în anul 1970 se prevede creşterea capacităţii de prelucrare a rafinăriei la 6 mil. t/an ţiţei.

Pentru producerea de olefine, se află în curs de montaj o instalaţie de piroliză, şi în curînd se va construi o instalaţie de polietilenă de joasă presiune, ambele fiind livrate de către Uniunea Sovietică. În perspectivă se prevede, de asemenea, fabricaţia de benzen, fenol, xileni, cauciuc sintetic şi fibre sintetice. În prezent, la rafinăria de la Burgas lucrează 2 000 de salariaţi, dintre care 200 de ingineri.

Industria de materiale plastice produce circa 20 000 t/an răşini fenolformaldehidice şi ureoformaldehidice, în afara celor 12 000 t policlorură de vinil realizate la uzina de la Reka-Devnia.

Producţia de celuloză şi hîrtie este realizată în două uzine: la Kretkim, care produce 50 000 t/an celuloză sulfat din lemn de conifere, şi la Bukovtsi, care produce 28 000 t/an celuloză din paie şi 27 000 t/an hîrtie. La ambele uzine se extinde în prezent capacitatea de producţie, iar în apropiere de Sofia se construieşte o nouă uzină pentru carton şi hîrtie.

Industria de medicamente cuprinde în principal trei uzine amplasate la Sofia, Razgrad şi Stanke-Dimitrov. Uzina de medicamente de la Sofia produce analgezice, antipiretice, antituberculoase, produse opoterapice, alcaloizi, produse dentare etc.

La Razgrad se fabrică antibiotice, iar la uzina de la Stanke-Dimitrov se prepară produse galenice. O parte din producţia de medicamente se exportă.

În perspectivă, industria chimică bulgară va cunoaşte dezvoltări importante. Astfel, în regiunea Plevna se va construi cu ajutorul Uniunii Sovietice o uzină de amoniac de 200 000 t/an, care va folosi ca materie primă gazele naturale din zăcămintele de la Vraţa. O altă uzină de amoniac cu o capacitate de producţie de 400 000 t/an se va construi cu ajutorul unor societăţi franceze, în apropierea zăcămintelor de gaze naturale de la Ciren.

Anul acesta Franţa va livra R. P. Bulgaria şi o instalaţie de acid fosforic cu, o capacitate de 110 000 t/an, precum şi o instalaţie de uree de 600 000 t/an.

Producţia de stiren şi de cauciuc sintetic stirenbutadienic este prevăzută a începe în anul 1967, iar cea de fibre sintetice în anul 1968. Se prevede, de asemenea, o instalaţie de polietilenă de înaltă presiune, cu o capacitate de producţie de 24 000 t/an, care urmează să fie livrată de un grup de firme engleze.

Paralel cu dezvoltarea complexului petrochimic de la Burgas, se va construi un al doilea centru petrochimic la Pleven, care va folosi ca materie primă ţiţeiul indigen din zăcămintele Dolni-Dubnik.

La Pleven, pe lîngă uzina de îngrăşăminte se vor construi o uzină de negru de fum, o instalaţie de acizi graşi superiori, de alcooli, de detergenţi şi de materiale plastice.

★

Noi detalii în legătură cu construirea unui nou complex petrochimic în R. F. Germană au fost recent date publicităţii. Instalaţia

de cracare se va construi în apropiere de Burghansen şi va prelucra ţiţeiul importat din Libia. Costul instalaţiei este estimat la 25 mil. dolari şi va fi pusă în funcţiune în anul 1967. Instalaţia va dispune de o capacitate de producţie de 130 000 t/an etilenă şi 70 000—80 000 t/an acetilenă. Cele două produse vor fi transportate pe conducte, după cum urmează; — etilena la uzinele Hoechst din Gerdorf pentru fabricarea de policlorură de vinil şi de etilenoxid; — acetilena la uzinele Wacker Chemie din Burghansen pentru hidrocarburi clorurate şi policlorură de vinil, urmînd ca actualele instalaţii de acetilenă pe carbid să fie abandonate.

★

În cadrul colaborării dintre R. D. Germană şi U.R.S.S., pe linia dezvoltării industriei petrochimice germane, folosind ţiţeiul din U.R.S.S. — transportat prin conductă directă — rafinăria de la Schwedt va atinge în anul viitor o capacitate de prelucrare de 4 mil. t ţiţei anual. În apropierea Combinatului chimic Leuna I se află în curs de construcţie un nou complex petrochimic — Leuna II — pe o suprafaţă de 200 ha. În acest complex, noile instalaţii vor intra succesiv în funcţiune în perioada 1965—1970.
Pentru piroliza fracţiunilor petroliere cu punct de fierbere între 40 şi 180°C se folosesc două instalaţii Lurgi, care vor produce 40 000 t etilenă anual. Alte instalaţii de piroliză vor produce 60 000 t/an etilenă.
În profilul complexului este prevăzută fabricarea fenolului, şi din acesta a caprolactamei.
O parte din etilenă (42 000 t/an) va fi transportată la uzinele Buna (circa 18 km) prin conducte. Această cantitate va servi la fabricarea stirenului, care în prezent hidrogenează acetilena în acest scop. Restul de etilenă (58 000 t/an) vor fi prelucrate la Leuna II în polietilenă de înaltă presiune (31 000 t/an) şi lubrifianţi (27 000 t/an).
O instalaţie de separare a fracţiunilor C_3—C_4 va permite obţinerea fenolului din fenol şi propilenă cu o capacitate de producţie de 25 000 t/an fenol şi 16 000 t/an acetonă. Din fracţiunea C_4 se vor obţine 12 000 t/an butadienă, care va servi la fabricarea cauciucului sintetic la uzinele Buna.
Nivelul producţiei de caprolactamă va fi de circa 24 000 t/an cu o producţie corespunzătoare de 122 000 t/an sulfat de amoniu.
Volumul investiţiilor pentru complexul Leuna II este estimat la 835 mil. mărci. Instalaţiile în întregime automatizate vor dispune de 2 080 de salariaţi, în care se includ şi 204 proiectanţi şi cercetători. Amortizarea acestei investiţii se va realiza în cinci ani.

★

Deşi în Japonia industria sodei şi a produselor clorosodice este condiţionată de importul integral al materiei prime de bază, care este sarea, pentru anii care urmează se întrevede o dezvoltare importantă a acestei ramuri. În anul 1965 producţia de sodă este estimată la 738 000 t, cu tendinţe de creştere la 982 000 t în anul 1970. Producţia de sodă caustică este estimată în 1965 la 1 307 600 t, cu prevederi de creştere la peste 1 700 000 t în anul 1970. Producţia de clor estimată la 1 090 900 t în anul 1965 este prevăzută a creşte la 1 537 700 t în 1970. Este de menţionat faptul că în timpul celui de-al doilea război mondial industria sodei a fost puternic distrusă, rămînînd după război în funcţiune numai o zecime din capacitatea de producţie antebelică.
În ceea ce priveşte producţia de carbonat de sodiu, aceasta se axează pe procedeul Solvay, cu recuperarea integrală a clorurii de amoniu, care este foarte solicitată ca îngrăşămînt în cultura orezului.
În ceea ce priveşte producţia de sodă electrolitică, este de menţionat faptul că, în timp ce în anii dinaintea celui de-al doilea război mondial 70% era asigurată prin celule cu diafragmă; în prezent 80% din producţie este asigurată de celule cu catod de mercur. Celulele moderne lucrează în prezent cu 120 000 A, ajungîndu-se la o producţie de 18—24 t/zi.

★

În Iran se construieşte un complex petrochimic cu o capacitate de producţie de 20 000 t/an policlorură de vinil, 20 000 t/an cauciuc sintetic şi 10 000 t/an detergenţi sintetici. Costul acestui complex este estimat la 120 mil. dolari. Din întreaga producţie se apreciază că 90% va fi consumată intern. Lucrările încep în acest an şi vor fi terminate la sfîrşitul anului 1967.

★

R. P. Chineză va construi o uzină de fibre sintetice de tip vinylon cu o capacitate de producţie de 50 t/zi, care va fi achiziţionată din Japonia. Costul instalaţiei este estimat la 26,5 mil. dolari.

★

Procedeul Stamicarbon de obţinere a acidului azotic a fost recent achiziţionat de către R. P. Polonă şi R.A.U. În R. P. Polonă la Pulavy, firma Didier Werke din R. F. Germană va construi o uzină cu o capacitate de 600 t/zi acid azotic folosind licenţa Stamicarbon, iar în R.A.U. la Suez, firma Uhde din R. F. Germană va construi o uzină cu o capacitate de 180 t/zi acid azotic.
În R. P. Ungară procedeul Stamicarbon pentru fabricarea ureei a fost achiziţionat pentru construirea unei uzine cu o capacitate de 300 t/zi la Petfurdo, cu ajutorul firmei Evence Coppee din Belgia.

★

La sfîrşitul anului trecut s-a semnat o convenţie între U.R.S.S. şi R. P. Polonă cu privire la livrarea de către R. P. Polonă de instalaţii chimice complete în perioada 1966—1970. Conform convenţiei, în această perioadă R. P. Polonă va livra peste 80 de instalaţii complete, în valoare de 850 mil. zloţi. În cadrul acestor livrări figurează fabrici de acid sulfuric pornind de la pirite sau de la sulf elementar, fabrici de îngrăşăminte, fabrici de superfosfat, precum şi instalaţii pentru fabricarea răşinilor formaldehidice.
Unele dintre aceste uzine vor fi livrate după tehnologia pusă la punct de către U.R.S.S.

★

U.R.S.S. va livra R. P. Bulgaria utilaje pentru o uzină de cauciuc sintetic care se va construi la Burgas. Instalaţia va dispune de o capacitate de producţie de 30 000 t/an şi va fi în întregime automatizată.

★

Producţia de materiale plastice din R. F. Germană a crescut în primul semestru al anului 1964 cu 23,5% în comparaţie cu perioada corespunzătoare a anului 1963, atingînd 833 000 t. În ceea ce priveşte vînzările de materiale plastice, în anul 1964 acestea au reprezentat în R.F. Germană aproape 12% din cifra de afaceri totală a industriei. Din totalul producţiei de materiale plastice din primul semestru al anului 1964, producţia de polimerizate reprezintă 55%. Producţia de polietilenă a atins în această perioadă 108 000 t, marcînd o creştere de 44% faţă de aceeaşi perioadă a anului 1963, urmată de policlorura de vinil, polistiren şi acetatul de vinil, care au marcat indici de creştere între 21 şi 27%. În ceea ce priveşte poliamidele, producţia acestora a atins în aceeaşi perioadă 14 500 t, marcînd o creştere de 39%, în timp ce producţia răşinilor sintetice destinate fabricaţiei de adezivi a crescut cu 23%, atingînd 98 000 t. Exporturile de materiale plastice au crescut în primul semestru al anului 1964 cu 18,1%, reprezentînd 30% din producţia de materiale plastice şi circa 14,4% din exportul total de produse chimice. Principalul cumpărător de materiale plastice al R. F. Germane este Franţa, urmată de Olanda şi S.U.A., care cumpără în principal produse semifinite, precum şi foi pentru ambalaj.
Importurile de materiale plastice în R. F. Germană au crescut în primul semestru al anului 1964 într-un ritm mai accelerat decît exporturile, atingînd 22% în comparaţie cu primul semestru al anului 1963.

★

La Pulavy — pe malul Vistulei în R. P. Polonă — se construieşte un combinat de îngrăşăminte azotoase care va produce 1,1 mil. t azotat de amoniu. La realizarea acestui combinat sînt antrenate următoarele grupuri de firme străine:

— Simon-Carves - Anglia şi Topsoe-Danemarca pentru instalaţia de sinteză a amoniacului;

— Didier (R. F. Germană) şi Stamicarbon (Olanda) pentru instalaţia de acid azotic;

— Kaltenbach (Franţa) pentru instalaţia de azotat de amoniu.

— Voest (Austria) ca furnizor şi proiectant general. Acest combinat va fi pus în funcţiune la sfîrşitul anului 1967.

Cărți noi

OLEINIKOV, V. A. și ZOTOV, N. S.

Bazele realizării automate în industria petrolieră și petrochimică

București, Editura tehnică, 1964, 310 p., 168 fig., 6 tabele, format 152,5×215 mm

Apare o discordanță între titlu și conținutul cărții, deoarece obiectele reglării de care s-au ocupat autorii sînt comune atît industriei chimice și de preparare a minereurilor, cît și industriei de prelucrare a țițeiului și celei petrochimice. De aceea, titlul mai exact al lucrării lui Oleinikov și Zotov ar fi « Bazele reglării automate în industria chimică și petrolieră ».

Obiectele reglării automate au fost grupate după legile fizice care stau la baza funcționării lor, astfel: *1)* după legile curgerii fluidelor — recipiente pentru lichide, noroi, materiale solide dispersate etc.; *2)* după legile transmiterii căldurii — cuptoare de încălzire, cuptoare de prăjire, schimbătoare de căldură, autoclave etc.; *3)* după legile stării gazelor — utilaje de presiune: evaporatoare, recipiente sub presiune, gazometre, conducte lungi (pentru gaze și lichide) etc.; *4)* după legile electricității — obiecte electrice: cuptoare electrice, generatoare și motoare de curent continuu și alternativ. Această împărțire este necesară deoarece, cunoscînd legea fizică pe care se bazează funcționarea obiectului respectiv, se poate ajunge la descrierea lui matematică, necesară la studiul sistemului de reglare. Autorii s-au ocupat pe larg de fiecare categorie de obiecte arătată, pentru a reuși să descrie matematic cît mai bine sistemul studiat atît în regim static, cît și în regim dinamic (stabilirea ecuației diferențiale a mișcării sistemului). Liniarizînd ecuațiile sistemului (descompunînd în serie Taylor), adoptînd condiții inițiale omogene — stabilind ecuația prin abateri și scriind sub formă operațională ecuațiile elementelor și sistemelor de reglare — au fost studiate sistemele de reglare pe baza teoriei liniare a sistemelor de reglare automată. În lucrare este arătat pentru fiecare grupă de obiecte modul de stabilire a caracteristicilor statice (de sarcină, de reglare) și a coeficienților ecuației lor caracteristice (coeficienți de transfer în funcție de acțiunea de perturbație, în funcție de acțiunea de comandă, constanta de timp etc.). Este evident că stabilirea acestor coeficienți este determinată de principiul care stă la baza funcționării respectivului aparat. Dar, chiar pentru diferite obiecte din aceeași grupă (de exemplu obiecte termice, deși toate se încadrează în categoria elementelor aperiodice de ordinul întîi), procesele specifice impun ca stabilirea funcției de transfer să se facă în mod oarecum diferit.

Dintre elementele instalației de reglare automată sînt foarte pe larg prezentate elementele amplificatoare și cele de execuție, aparatele de măsurare considerîndu-se cunoscute din literatura de specialitate. Aceste elemente (de amplificare și execuție) sînt grupate tot după principiile fizice de funcționare, subliniind modul cum influențează diferitele variante constructive asupra proprietăților lor. Tipurile de amplificatoare cu tuburi electronice, cu semiconductoare, hidraulice și pneumatice, magnetice, cu mașini electrice cu relee și în impulsuri sînt bine expuse, arătîndu-se modul de calcul al factorului de amplificare și randamentul, caracteristica statică sau constantele de timp, după tipul de amplificator (element aperiodic de ordinul întîi sau element integrator, element neliniar sau oscilant de ordinul doi). Trebuie menționat că cele cîteva exemple descrise de sisteme cu regulatoare industriale tipizate sînt foarte utile, ca și exemplele de calcul al coeficienților ecuațiilor caracteristice.

Un obiectiv principal al autorilor a fost acela de a pune la îndemîna celor interesați un material concis și complet referitor la reglarea automată. De aceea, problemelor teoretice asupra sistemelor de reglare automată le este consacrat un spațiu foarte mare. Cuprinzînd numeroase calcule, nomograme și diagrame, sînt studiate la un nivel foarte ridicat metodele pentru determinarea stabilității sistemelor, metodele de stabilizare a sistemelor de reglare automată, precum și sistemele care nu pot fi liniarizate — constituite din elemente neliniare, de tip releu sau sisteme de reglare prin impulsuri.

Modelarea acestor sisteme de reglare de natură fizică diferită, dar descrise matematic prin aceleași ecuații, a fost ușor realizabilă cu ajutorul mașinilor electronice de calculat. Modelelor electronice ale elementelor sistemelor de reglare automată le este consacrată ultima parte a cărții, în care se arată pe larg calculele pentru stabilirea coeficienților ecuațiilor diferențiale cu care să se poată forma schema pe mașina de modelat, atît pentru sistemele liniare cît și pentru cele neliniare. Sînt arătate de asemenea mașinile sovietice de modelat folosite pentru proiectarea și acordarea sistemelor de reglare. Calitatea sistemului proiectat depinde de cunoașterea cît mai precisă a parametrilor sistemului: constantele de timp, coeficienții de transfer, întîrzierea etc. De aceea, determinării experimentale a acestor caracteristici dinamice ale sistemelor de reglare li se acordă o atenție specială.

Cartea lui Oleinikov și Zotov prezintă la un nivel superior problemele reglării automate, fiind de un prețios ajutor proiectanților și tehnologilor preocupați de aceste probleme ale industriei moderne.

MARINESCU, M., PARTENIE, S., SCHEIANU, E. și SÎNTIMBREANU, FL.

Manualul laborantului chimist, II

București, Editura didactică și pedagogică, 1964, 220 p., 50 fig., format 215×152,5 mm

Al doilea volum al Manualului laborantului chimist este consacrat lucrărilor de control analitic în diferite industrii chimice. Diversitatea foarte mare a ramurilor industriale la care s-au referit autorii nu permitea cuprinderea tuturor lucrărilor de laborator într-o lucrare de proporțiile celei de față. Probabil, aceasta este cauza pentru care unele analize sînt prezentate prea succint, arătîndu-se numai principiul metodei, în timp ce alte metode sînt expuse pe larg, descriindu-se complet și modul de lucru. Autorii au căutat să prezinte mai complet analizele de control comune mai multor ramuri industriale: ape industriale, combustibili, deși și pentru acestea apar încă unele determinări descrise mai succint.

Sînt prezentate analizele pe faze principale tehnologice din fabricația sodei calcinate și sodei caustice, acidului sulfuric, amoniacului și acidului azotic. Pe schema procesului tehnologic se arată punctele de control și modul de recoltare a probelor, ceea ce ajută mult la completarea cunoștințelor necesare tehnicienilor care activează în acest domeniu. Metodele de analiză sînt clar expuse, arătîndu-se principiile metodei, modul de lucru și calculul rezultatelor. Cu totul insuficiente sînt, însă, redate analizele îngrășămintelor fosfatice (excepție face superfosfatul) și ale celor azotoase (care se fabrică în mari cantități de industria noastră). Analizele lacurilor și vopselelor, ale grăsimilor și săpunurilor, precum și ale produșilor macromoleculari, coloranților etc. sînt redate destul de complet, fără a cuprinde în toate cazurile amănunte asupra tehnicii de lucru.

Ar fi fost indicat să se menționeze standardele aplicate în practică pentru acele analize pentru care există STAS-uri, ceea ce ar fi completat cunoștințele cuprinse în carte și ar fi ușurat aplicarea în practică a acestora.

SIMONS, J. H.

Fluorine chemistry, V. Chimia fluorului, V.

New York — London, Academic Press, 1964, 505 p.

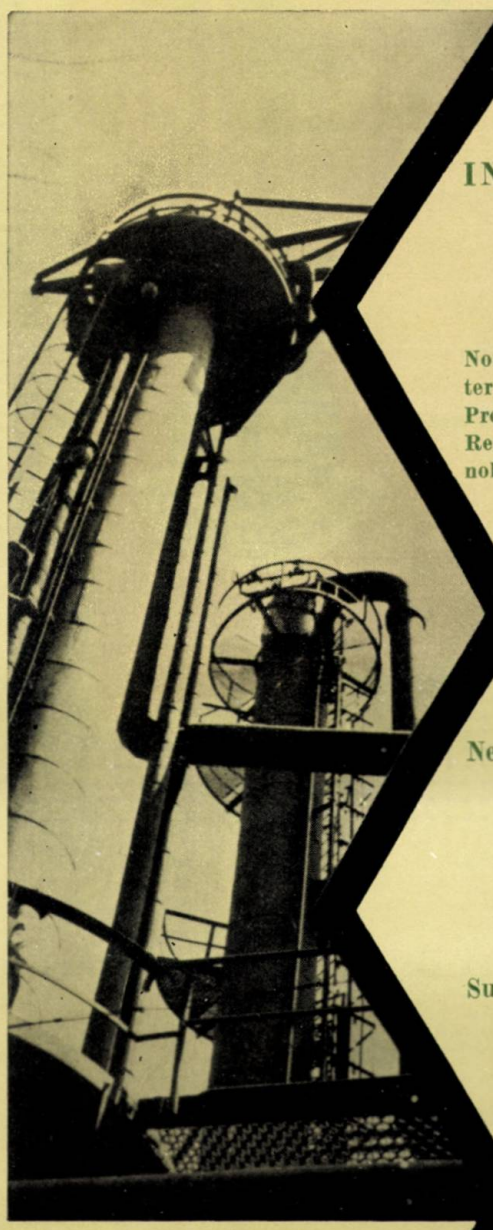
Dezvoltarea deosebită în ultimul deceniu a chimiei fluorului a necesitat elaborarea acestei lucrări în care sînt trecute în revistă ultimele realizări în laborator și industrie. În studiul asupra fluorurilor sînt arătate metodele de preparare a acestora, proprietățile lor și posibilitățile de aplicare. Printre compușii amănunțit studiați sînt și fluorurile actinidelor. Sinteza și purificarea fluorocarburilor se fac în prezent cu ușurință, obținîndu-se materiale folosite în cercetarea structurii moleculare. Aceasta explică volumul deosebit de mare consacrat în lucrare studiilor fizico-chimice asupra fluorocarburilor.

Aplicațiile industriale ale derivaților fluorurați sînt bine expuse, arătîndu-se modul de obținere și utilizările diverșilor compuși de fluor în domeniul catalizei, mediilor de răcire și transferului de căldură, dielectricilor gazoși, lubrifianților, elastomerilor și polimerilor unde s-au dovedit de neînlocuit în numeroase cazuri.

REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei și al Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor din R.P.R. (C.N.I.T.) Redacția: București, str. Ion Ghica nr. 3, Raionul Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78 și 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei petrolului și chimiei. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei petrolului și chimiei — Sectorul publicațiilor tehnice, telefon 14.72.10/176 Bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136—402—17 B.R.P.R. Filiala 30 Decembrie București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Index 43 404. Taxele poștale plătite în numerar conform aprobării D.G.P.T. nr. 560/17 013/1964.

Tiparul executat la întreprinderea poligrafică « Arta Grafică », Calea Șerban Vodă, nr. 133—135, București.

MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT



INSTALAȚII PENTRU FABRICAREA PRODUȘILOR ANORGANICI

Norme avantajoase de utilizare a materiilor prime și a energiei.
Produse finite de calitate superioară.
Reglarea automată a proceselor tehnologice.

Negru de fum activ

produs pe baza procedeului de canal modificat.
Materia primă este formată dintr-un amestec de gaz de iluminat și uleiuri conținînd hidrocarburi aromatice.

Sulfat de aluminiu

se pot folosi materii prime diferite, ca de exemplu caolinul sau bauxita.

Vă oferim de asemenea instalații pentru fabricarea sărurilor de amoniu și a hidrocianitului (sulfat de cupru natural).

La cerere putem adapta proiectele utilajelor la condițiile locale.

POLIMEX

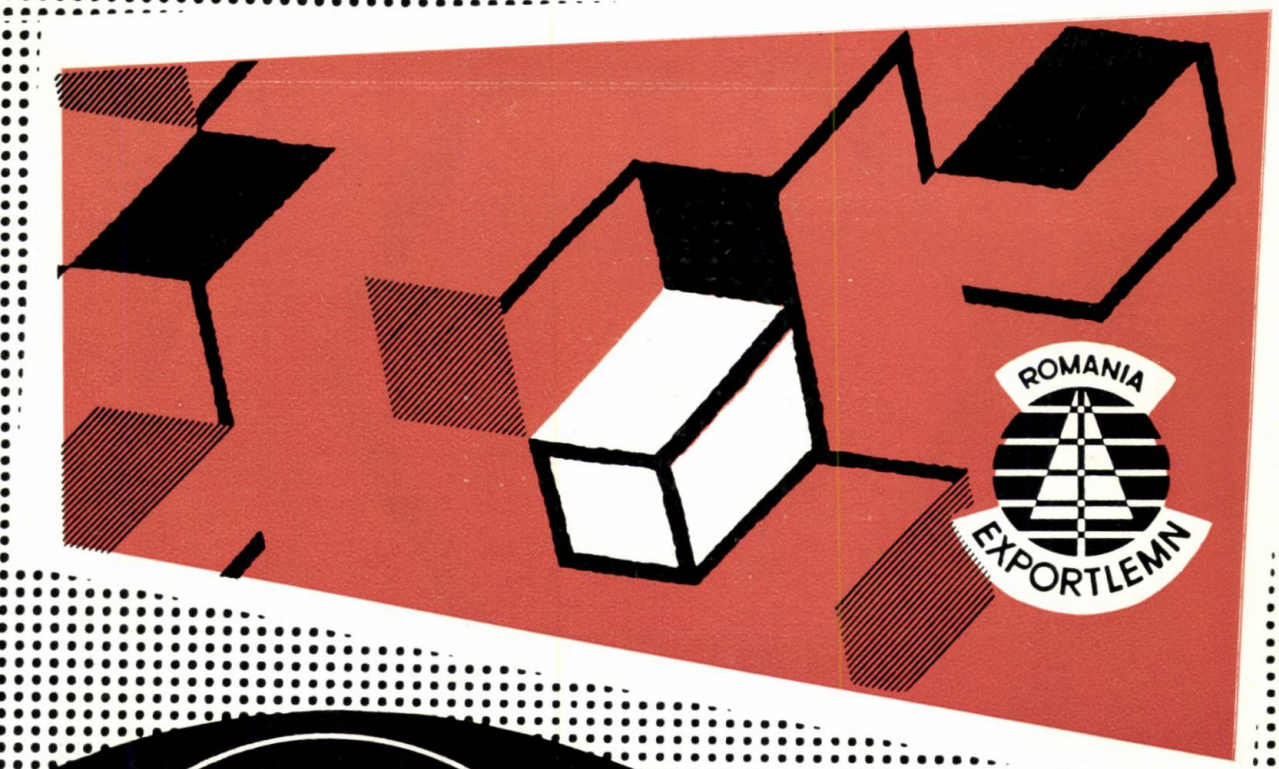
Exportator exclusiv:

SOCIETATEA POLONEZĂ
PENTRU IMPORTUL
ȘI EXPORTUL DE MAȘINI
S.A.R.L.

Varșovia—Czackiego 7/9/11
Telefon 26-94-91
Telex 81271, 81274
Telegrame: POLIMEX, Varșovia

Informații detaliate la:

BIROUL CONSILIERULUI COMERCIAL AL POLONIEI
BUCUREȘTI
Bd. Aviatorilor 24



MEILER UND RETORTENHOLZKOHLE

GROSSKÖRNIG

HOHER HEIZWERT

MINIMALER FEUCHTIGKEITSGEHALT

MINIMALE RÜCKSTÄNDE

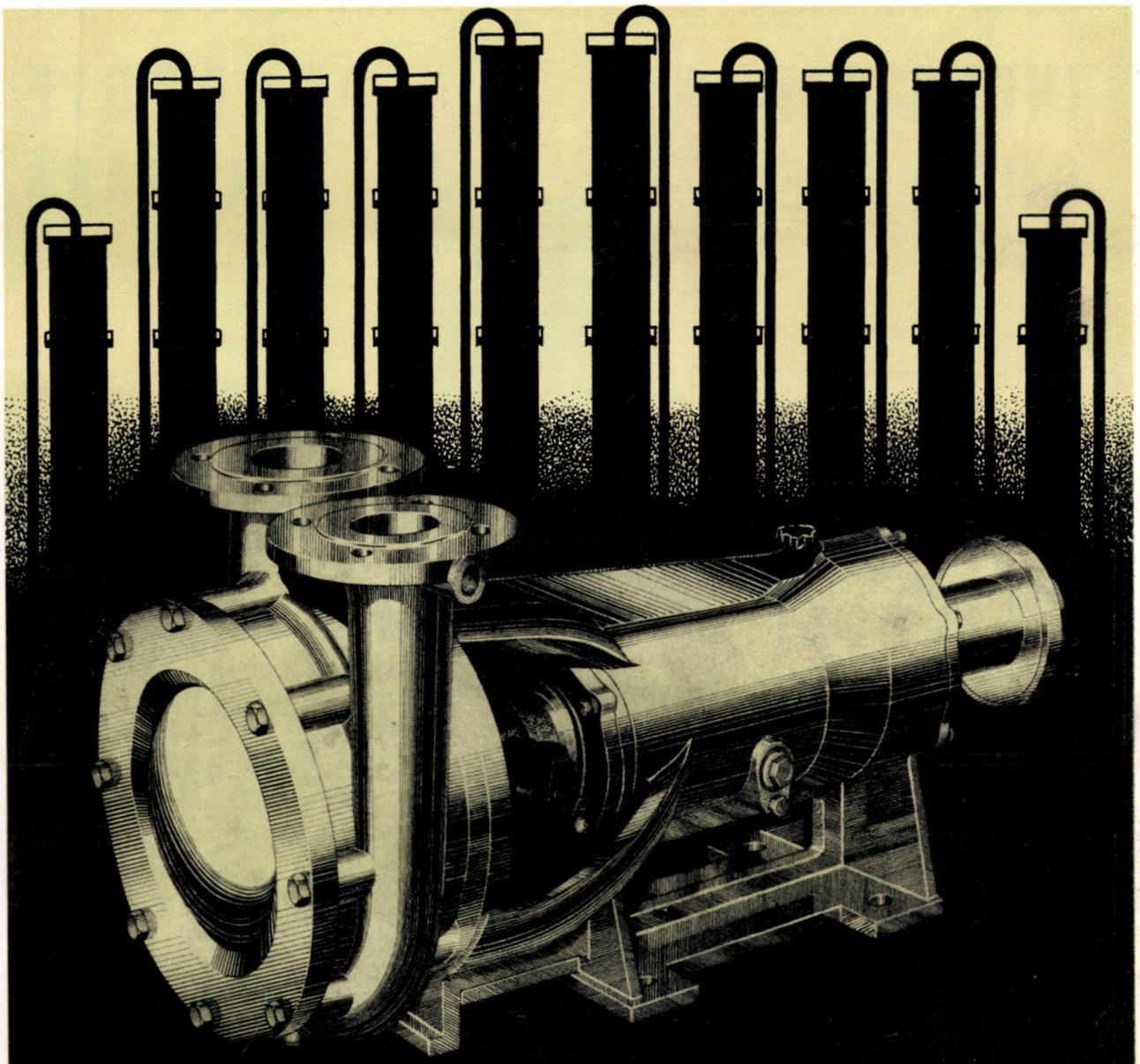
Lieferbar gesackt oder lose auf Wunsch

des Kunden bietet an:

EXPORTLEMN

RUMÄNIEN—BUKAREST ◇ 4, Piaţa Rosetti • Postfach: 801 • Telex: 362 und 363 • Internationaler Fernruf: 243
Drahtanschrift: EXPORTLEMN—Bukarest

EXPORTLEMN



POMPE DE CHIMIE PCH

Construcție specială pentru transportul fluidelor corosive — acizi, baze, amestecuri — pînă la 120°C din industria chimică, alimentară, petrolieră etc., prevăzute cu etanșări mecanice sau etanșări moi.

DOMENIU DE UTILIZARE:

Q = 2 — 250 m^3/h

H = 5 — 80 m col. lichid

UZINA DE POMPE
BUCUREȘTI

Str. Ziduri Moși nr. 25. Tel. 25 50 00

COMPRIMAREA GAZELOR FĂRĂ LUBRIFIANT

INDUSTRII CHIMICE

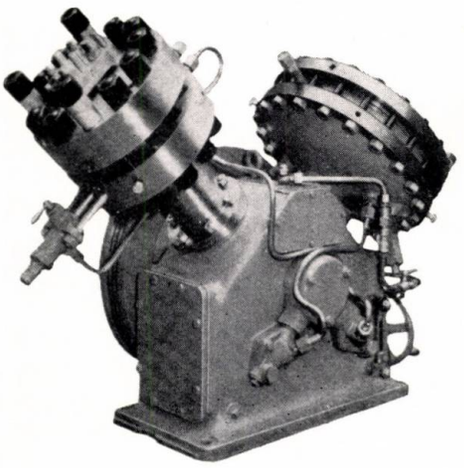
COMPRESOARE CU MEMBRANĂ

pentru toate gazele perfect pure, presiuni pînă la **2 000 kg/cm²**.

Modele în oțel inoxidabil, monel, titan etc., pentru **gaze corosive** cu cap independent pentru gaze **periculoase sau radioactive**

COMPRESOARE
și
POMPE DE CIRCULAȚIE

cu membrană pentru orice gaz la toate presiunile



ENERGIE NUCLEARĂ

POMPE CU MEMBRANĂ

pentru orice lichide, toate presiunile

cu debit fix sau reglabil în mers, cu cap independent pentru lichide **periculoase sau radioactive.**

POMPE DOZATOARE

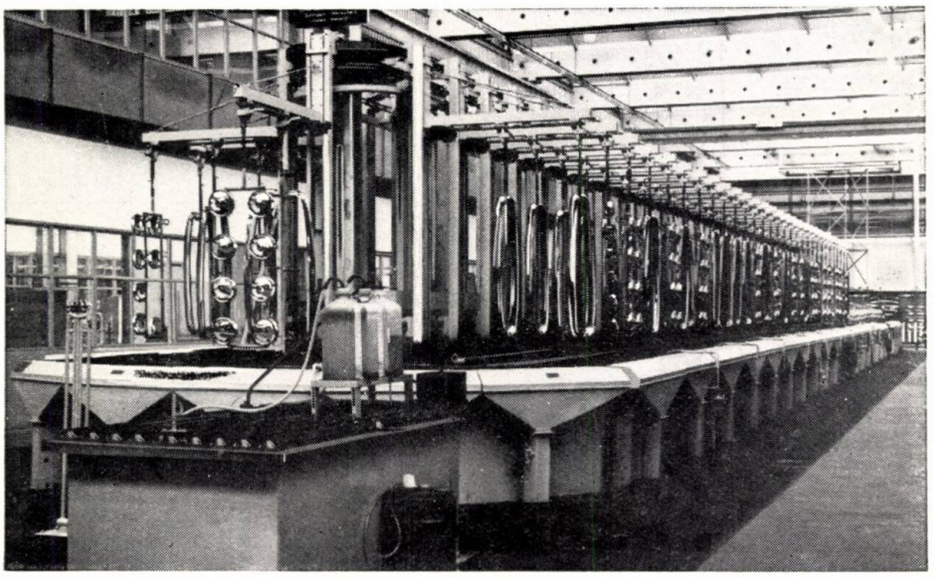
cu membrană la toate presiunile

PULSOMETRE CU MEMBRANĂ

amplitudine și frecvență reglabile

CORBLIN

78–80 Boulevard Saint Marcel
Paris (5°), telefon 707—35—19
FRANCE
Telex 25905 Corblin Paris



GALVANOTEHNICĂ MODERNĂ

BLASBERG livrează :
Produse cu destinație specială

Instalații de mare capacitate și unități de automatizare pentru toate procedeele de înnobilare a suprafeței.
Instalații speciale pentru neutralizarea apelor reziduale.
Chimicale și preparate de mare eficacitate pentru orice tip de tratament superficial al metalelor pe cale galvanică și chimică.
Instalații de automatizare complexă cu program.
Băi de nichelare strălucitoare de mare productivitate pentru densități de curent de pînă la 16 A/dm².
Băi de cromare dură.
Băi de cromare cu autoreglare.
Protectoare de crom pentru evitarea degajării de vapori toxici din băi.
Băi de metale nobile.
Băi de cuprare strălucitoare, acide și alcaline.
Băi de zincare și cadmiere strălucitoare.
Băi de cositorire strălucitoare.
Eloxal strălucitor.
Paste lichide de abraziune și polisare.
Baie de zincare „Helios" ZF—TR.
Baie de zincare „Helios" ZF.
Baie de cositorire strălucitoare „Stannastar".

CONSULTAȚII TEHNICE GRATUITE

BLASBERG

Friedr. Blasberg, Solingen

G. m. b. H. & Co. KG

Spezialfabrik für Galvanotechnik

Telefon (02122) 78061 · 565 Solingen-Merscheid · FS 08514835
REPUBLICA FEDERALĂ GERMANĂ

Uzinele de produse sodice

OCNA-MUREŞ

Livrează:

- Sodă caustică 96—98% NaOH
- Sodă calcinată 98—99% Na_2CO_3
- Bicarbonat industrial
- Bicarbonat de sodiu alimentar
- Bicarbonat farmaceutic
- Silicat de sodiu solid $^1/_2$
- Silicat de sodiu solid $^1/_3$
- Silicat de sodiu lichid $^{38}/_{40}$
- Silicat de sodiu lichid $^{58}/_{60}$
- Silicat de sodiu lichid tip „C"
- Clorură de calciu tehnică hidratată
- Clorură de calciu cristalizată (alimentară)
- Ionosil
- Sodil
- Carbonat bazic de magneziu tehnic
- Carbonat bazic de magneziu farmaceutic
- Oxid de magneziu tehnic
- Oxid de magneziu farmaceutic

UPSOM

UZINA DE DETERGENȚI PLOIEȘTI

produce și livrează:

NAFTENAȚI METALICI

sicativi de calitate superioară în următoarele sortimente:

- **naftenat de mangan**
- **naftenat de plumb**
- **naftenat de cobalt**
- **soluție de naftenat de cobalt**
- **soluție de naftenat de cupru**
- **soluție de naftenat de calciu**
- **soluție de naftenat de zinc**
- **soluție de naftenat de fier**

Se utilizează ca sicativi în industria lacurilor, a emailurilor, a vopselelor și a cernelurilor poligrafice.

Se livrează în bidoane de 20 l și în butoaie de 200 l.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1893

UZINA DE ANVELOPE

Danubiana

BUCUREȘTI • PRELUNGIREA ȘOS. OLTENIȚEI Nr. 181
RAIONUL N. BĂLCESCU • TELEX Nr. 276

PRODUCE:

ANVELOPE ȘI CAMERE DE AER

PENTRU AUTOCAMIOANE • AUTOBUZE • TROLEIBUZE • TRACTOARE

1965 OKT-2

Combinatul chimic VICTORIA

COMBINATUL CHIMIC VICTORIA

ORAȘUL VICTORIA • RAIONUL FĂGĂRAȘ • REGIUNEA BRAȘ

Livrează:

- Amoniac
- Uree
- Acid azotic 98%
- Hidrat și sulfat de hidrazină
- Acid sulfuric:
  - tehnic
  - fumans (oleum)
  - de acumulatoare
- Sulfit de sodiu tehnic și fotografic
- Formaldehidă tehnică 29 și 37%
- Hexametilentetramină tehnică și farmaceutică
- Adezivi ureoformaldehidici pentru industria lemnului
- Schimbători de ioni — ioniți pu nic acizi — CS—1, CS—2
- Nitroceluloză
  - pigmentată pentru lacuri
  - plastifiată pentru lacuri (E 6 E 500)
  - înălbită pentru celuloid
  - alcoolizată pentru lacuri (E 5 E 620, E 730, E 950, E 14
- Ampora
- Rășini ureo- și melaminoformal hidice
- Metanol de sinteză
- Carbonat de amoniu tehnic și a mentar
- Bicarbonat de amoniu

E 1446

REVISTA DE CHIMIE

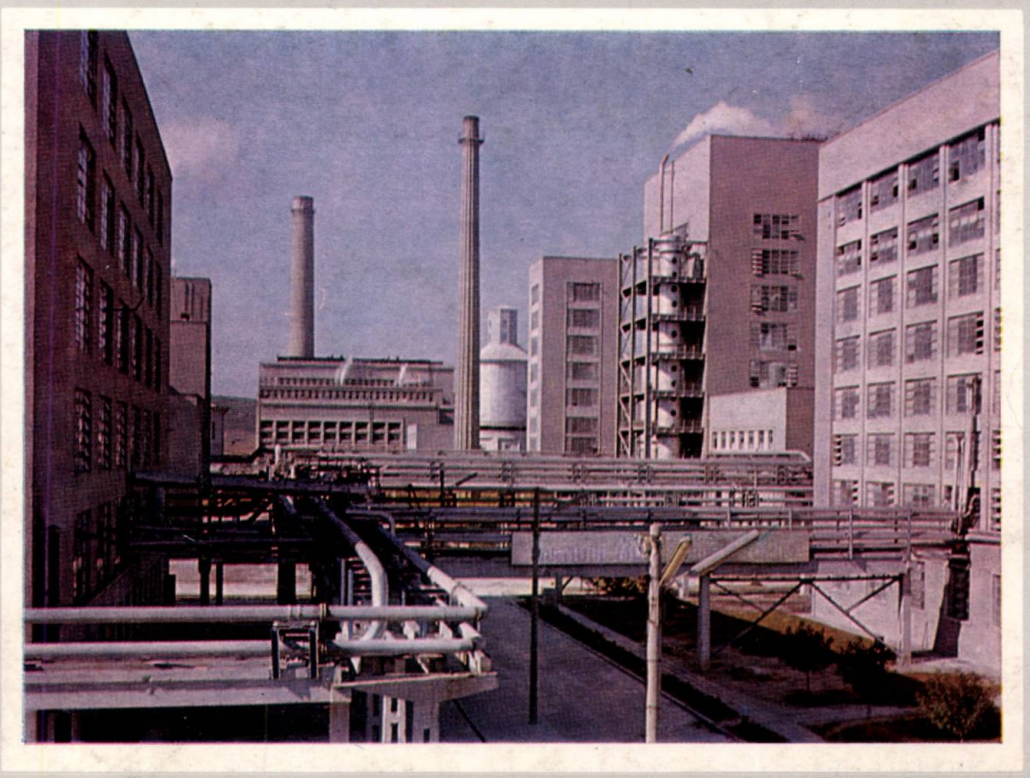
6

IUNIE 1965
Vol. 16, p. 311 — 372

★

BUCUREŞTI
ROMÂNIA

R



UIC VALEA CĂLUGĂREASCĂ

VALEA CĂLUGĂREASCĂ
REGIUNEA PLOIEȘTI

Acid sulfuric utilizat în industriile: îngrășămintelor, petrolieră, metalurgică, textilă

Sulfat de sodiu anhidru utilizat în industria detergenților și a hîrtiei
Oleum 65% SO_3 utilizat în industria coloranților și în sinteze organice

Pirosulfit de potasiu utilizat în tehnica fotografică
Pirosulfit de sodiu utilizat în industria textilă, tăbăcărie, la fabricarea coloranților

Bioxid de sulf lichid utilizat în industria alimentară pentru conservarea fructelor

Tripolifosfat de sodiu utilizat în industria detergenților

Rodalit utilizat în industria textilă

Hexametafosfat de sodiu utilizat în industria petrolieră și alimentară

Superfosfat de calciu, simplu și granulat, utilizat în agricultură ca îngrășămînt

Fluosilicat de sodiu utilizat în construcții și pentru emailuri

Cement de cupru utilizat în metalurgia neferoasă

PRODUSE SULFURICE

PRODUSE FOSFATICE

Fosfat trisodic utilizat ca dedurizant al apei la cazanele de abur

Fosfat disodic utilizat în industria detergenților

Fosfat monopotasic utilizat în industria farmaceutică

Fosfat de diamoniu utilizat în fabricile de chibrituri

Săruri de topire utilizate în industria alimentară la topirea brînzeturilor

Săruri de fosfatare:
Tip I (pe bază de zinc) utilizat pentru fosfatarea și tragerea țevilor la rece
Tip II (pe bază de zinc) utilizat pentru fosfatarea la cald a pieselor metalice ce urmează a fi ulterior vopsite
Tip III (pe bază de mangan) utilizat pentru fosfatarea pieselor metalice supuse la fricțiune

UZINA DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE

MŰSZAKI KÖNYVTÁRES ORSZÁGOS KÖZPONTI

REVISTA DE CHIMIE

Cuprins

***	311—312	Noile perspective de dezvoltare a industriei chimice în perioada 1966—1970
C. SAVA	313—315	Activitatea de cercetare în cadrul Combinatului chimic-Borzeşti
***	316	Combinatul de îngrăşăminte azotoase-Mureş
GH. MANEA	317—321	Automatizarea procesului de absorbţie a acidului clorhidric
R. Z. TUDOSE	322—325	Un nou tip de schimbător de căldură
A. VELNICERIU şi V. MIHALCEA	326—327	Proprietăţi fizico-chimice ale mijloacelor chimice pentru protecţia plantelor. Nota IV. Cu privire la compoziţia produselor emulsionabile
A. SPILIADIS, M. HILSENRATH ŞI G. MOLĂU	328—331	Studiu privind sinteza bicarbonatului de aminoguanidină
A. PAVEL	332—333	Influenţa vitezei mediului gazos asupra coeficientului de schimb de căldură în strat fluidizat
GR. SOCOLESCU	334—336	Cuptorul cu trepte şi şicane
T. BOTA, D. SIRETEANU, M. PANAITESCU şi J. HERŞCOVICI	337—338	Dozarea diacetonalcoolului în prezenţă de acetonă
N. Z. BRUJA	339—340	Contribuţii la dozarea fenolilor în mediu neapos. I. Determinarea cantitativă a sulfatului de metilparaaminofenol prin titrare în mediu neapos

PROTECŢIA MUNCII

M. ZAMFIRESCU, GH. DELINSCHI şi GH. TOBĂ	341—345	Studiu critic al metodelor de dozare a benzidinei în aer în instalaţiile de fabricaţie

SCURTE COMUNICĂRI

C. RUSSU, I. CRUCEANU şi M. MADGEARU	347	Dozarea polarografică a cloramfenicolului din unguente. Nota III
V. FLOREA, E. AITEANU, M. MEDIANU şi I. BUCUR	347—348	Contribuţii la metodologia de control fizico-chimic al 6-(2,6-dimetoxi-benzamido)-penicilinatului monohidratat de sodiu (Meticilin)
C. IONESCU şi I. SCHWARTZ	348	Dozarea iodometrică a *p*-tiosemicarbazon-benzochinon-aminoguanidinei (Faringosept)
I. GRECU şi E. CUREA	348—349	Tiocianaţi metalici ai dihidrazinoftalazinei. I. Aplicaţii analitice la dozarea sulfatului de 1,4-dihidrazinoftalazină
N. DUINEA şi T. VEXLER	349	Determinarea conţinutului în dioctilftalat şi oxid de plumb dintr-un amestec de săpun de plumb şi dioctilftalat

ŞTIRI DIN ÎNTREPRINDERI

350

CRONICĂ

350—352

DOCUMENTARE

353—367

INFORMAŢII ECONOMICE

367—370

CĂRŢI NOI

371

COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. I. Moldovan, redactor responsabil, ing. Edith Beral, prof. dr. ing. E. Bratu, membru corespondent al Academiei R.P.R., Laureat al Premiului de Stat, ing. A. Diaconescu, acad. prof. dr. C. Drăgulescu, ing. D. Goidea, acad. prof. dr. ing. C. D. Neniţescu, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. I. V. Nicolescu, acad. prof. dr. ing. Cr. Simionescu, Laureat al Premiului de Stat, ing. Th. Sorin, ing. I. Velea, prof. dr. ing. M. Zapan

Fotografia de pe coperta I reprezintă instalaţia de stiren de la Combinatul de cauciuc sintetic şi produse petrochimice din oraşul Gheorghe Gheorghiu-Dej.

Our frontcover shows the styrene plant from the synthetic rubber and petrochemicals Work of the town Gheorghe Gheorghiu-Dej.

Фотоснимок на первой обложке: установка для производства стирола на комбинате синтетического каучука и нефтехимических продуктов, г. Георге Георгиу-Деж.

COMBINATUL CHIMIC—FĂGĂRAȘ

OFERĂ SPRE VINZARE:

AZOTAT DE SODIU

STAS 6030/1959

Utilizat în industria alimentară, siderurgică, textilă, sticlărie etc.

SULFIT DE SODIU

N.I. 2449/1962

Deșeu rezultat de la fabricarea fenolului, utilizat la fabricarea hîrtiei și celulozei

SULFAT DE AMONIU

STAS 931/1961

Utilizat la fabricarea medicamentelor, în industria alimentară, tăbăcărie etc.

MŰSZAKI KÖNYVTÁRS CSERE

Contents

*** The new developmental prospects of the chemical industry during the 1966—1970 period 311

C. SAVA,
Some aspects of the research activity within the framework of the Borzeşti Chemical Works 313

*** The Mureş Nitric Fertilizer Works 316

GH. MANEA,
The automation of the hydrochloric acid absorption process 317

R. Z. TUDOSE,
A new type of heat exchanger.... 322

A. VELNICERIU and V. MIHALCEA,
The physical and chemical properties of plant protection chemicals. Note IV. Concerning the composition of emulsifiable products 326

A. SPILIADIS M. HILSENRATH and G. MOLĂU,
The synthesis of aminoguanidine bicarbonate 328

A. PAVEL,
The influence of the gaseous medium speed on the heat exchange coefficient in fluidified layer 332

GR. SOCOLESCU,
The furnace with steps and baffle plates 334

T. BOTA, D. SIRETEANU, M. PANAITESCU and J. HERŞCOVICI,
The determination of diacetonealcohol in the presence of acetone..... 337

N. Z. BRUJA,
Contributions to phenol determination in non-aqueous medium. I. The quantitative determination of methylparaminophenol sulphate by nitration in non-aqueous medium 339

LABOUR PROTECTION

M. ZAMFIRESCU, GH. DELINSCHI and GH. TOBĂ,
A critical study of the air-determination methods of benzidine 341

BRIEF REPORTS

C. RUSSU, I. CRUCEANU and M. MADGEARU,
The polarographic determination of chloramphenicol in unguents. Note III. 347

V. FLOREA, E. AITEANU, M. MEDIANU and I. BUCUR,
Contributions to the physical and chemical control methodology of 6-(2,6-dimetoxibenzamido)-sodium monohydrated penicillinate (Meticillin) 347

C. IONESCU and I. SCHWARTZ,
The iodometric determination of *p*-thiosemicarbazone - benzoquinone - amino - guanidine (Pharingosept) 348

I. GRECU and E. CUREA,
The metallic thiocyanates of the dihydrazinophtalazine. I. Analytical uses for the determination of the 1,4-dihydrazinophtalazine sulphate 348

N. DUINEA and T. VEXLER,
The determination of the dioctylphtalate and lead oxide content from a mixture of lead soap and dioctylphtalate.. 349

CHRONICLE 350
DOCUMENTATION 353
ECONOMIC NEWS 367
NEW BOOKS 371

*****: The Mureş Nitric Fertilizer Work.**

The article briefly presents the Mureş Nitric Fertilizer Works which will be commissioned in 1965. The manufacturing technologies for ammonia, nitric acid and ammonium nitrate are described as well as the general design and structure of the Works.
Some information is given concerning the designing institutes and other enterprises cooperating in the achievement of this industrial unit.

Rev Chim. **16**, 6, p. 316
D.C 661.525.3.013.5:631.842.4

Gh. Manea: **The automation of the hydrochloric acid absorption process.**

The paper presents some automation schemes as related to the tests carried out with differen HCl-absorption plants in order to obtain a constant concentration of the hydrochloric acid solutions. The possibility of purifying the HCl solution obtained from the water absorption of the residual gases resulting from organic chlorinations is also considered.

Re Chim. **16**, 6, p. 317
D.C 661.419.2−52: 66.094.403.004.8

A. Velniceriu and V. Mihalcea: **The physical and chemical properties of plant protection chemicals. Note IV. Concerning the composition of emulsifiable products.**

The behaviour of the emulsifiable products has been studied by using the Gibbs ternary represencation in the coordinates active substance-solvent-surface-active agent. Some relations between the tomposition of the respective products and the eventual volatilization losses have been deduced. The ternary representation has been used for the characterization of an emulsifiable concentrate.

Rev. Chim. **16**, 6, p. 326
D. C. 632.95: 541.18.053: 541.123.3

A. Sp-liadis, M. Hilsenrath and G. Molău: **The synthesis of aminoguanidine bicarbonate.**

The synthesis of aminoguanidine bicarbonate by cyanamide condensation with hydrazine acid sulphate and precipitation with sodium bicarbonate is presented. As a result of the study carried out by varying the temperature and the *p*H of the reaction mass a new synthesis recipe has been worked out. A 95−96% conversion and an yield of 95−96% are obtained within a reaction time of 30−60 min.

Rev. Chim. **16**, 5. p. 328
D.C. 547.495.9.07

Gr. Socolescu: **The furnace with steps and baffle plates.**

The furnace with steps and baffle plates allows the thermo-chemical treatment of solid granular substances by continuous-running indirect heating. Many processes for which no satisfactory technical solution was so far adopted became applicable since the utilization of this equipment.
In view of the fact that the temperature , reaction time and reactant mass ratio can be precisely adjusted the productivity is very high and the quality of the reaction products, outstandingly good.

Rev. Chim. **16**, 6, p. 334
D.C. 66.041.5−2

N. Z. Bruja: **Contributions to phenol determination in non-aqueous medium. I. The quantitative determination of methylparaminophenol sulphate by nitration in non-aqueous medium.**

The method is based on the principie of titrations in non-aqueous medium using dimethylformamide as a reaction medium whereas the titration reactant was sodium metoxyde in methanolbenzene solution, in the presence of thymol blue as indicator.
Under the working conditions established, the method suggested − unlike other methods used for determining this compound has the advantage of a simple apparatus and a rapid working technique leading to the obtention of results with error limits not exceeding ± 0,30%.
The method may be a successful substitute for the complicate classical methods officialized in the quality norms.

Rev. Chim. **16**, 6, p. 339
D.C. 547.564.4.04: 545.21

M. Zamfirescu, Gh. Delinschi and Gh. Tobă: **A critical study of the air-determination methods of benzidine.**

The colorimetric methods described in the relevant literature have been reproduced and tested in laboratory in order to establish the specificity and sensibility of each method.
The authors improved some of the techniques and also established the optimum working conditions. It has been concluded from the experimental data that the most convenient method is that based on the formation of quinoidinic products by benzidine oxidation with T chloramine.

Rev. Chim. **16**, 6, p. 341
D.C. 547.625.04: 545.72

Содержание

* * *, **Новые перспективы развития химической промышленности за период 1966—1970 гг.** 311

К. САВА,
Ряд аспектов исследовательской деятельности в рамках химического комбината Борзешть 313

***, **Комбинат азотных удобрений—Муреш** 316

Г. МАНЯ,
Автоматизация абсорбционного процесса соляной кислоты .. 317

Р. З. ТУДОСЕ,
Теплообменник новой конструкции 322

А. ВЕЛНИЧЕРИУ и В. МИХАЛЧА,
Физико-химические свойства химических средств для защиты растений. Заметка IV. О составе эмульгирующихся препаратов 326

А. СПИЛИАДИС, М. ГИЛЬЗЕНРАТ и Г. МОЛЭУ,
Синтез бикарбоната аминогуанидина 328

А. ПАВЕЛ,
Влияние скорости газовой среды на коэффициент теплообмена в кипящем слое 332

Г. СОКОЛЕСКУ,
Ступенчатая печь с перегородками..... 334

Т. БОТА, Д. СИРЕТЯНУ, Н. ПАНАИТЕСКУ и Ж. ГЕРШКОВИЧ,
Определение диацетон-алкоголя в присутствии ацетона..... 337

Н. З. БРУЖА,
К вопросу определения фенолов в неводной среде. I. Количественное определение сульфата метилпарааминофенола титрованием в неводной среде 339

ОХРАНА ТРУДА

М. ЗАМФИРЕСКУ, Г. ДЕЛИНСКИЙ и Г. ТОБА,
Критическое исследование методов определения бензидина в воздухе 341

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

К. РУССУ, И. КРУЧАНУ и М. МАДЖАРУ
Полярографическое определение хлорамфеникола в мазях. Заметка III..... 347

В. ФЛОРЯ, Е. АЙТЯНУ, М. МЕДИАНУ и И. БУКУР,
О методологии физико-химического контроля моногидратированного 6-(2,6-диметокси-бензамидо)-пенициллината натрия (метицилина) 347

К. ИОНЕСКУ и И. ШВАРЦ,
Йодометрическое определение птиосемикарбазон-бензохинон-аминогуанидина (фарингосепта) 348

И. ГРЕКУ и Е. КУРЯ,
Металлические тиоцианаты дигидразинофталазина. I. Аналитические применения к определению сульфата 1,4-дигидразинофталазина 348

Н. ДУЙНЯ и Т. ВЕКСЛЕР,
Определение содержания диоктилфталата и окиси свинца в смеси свинцового мыла и диоктилфталата 349

ХРОНИКА 350
ДОКУМЕНТАЦИЯ 353
ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИИ 367
НОВЫЕ КНИГИ 371

*** * *: Комбинат азотных удобрений — Муреш.**

В статье дается краткое описание комбината азотных удобрений — Муреш, пуск которого намечен на 1965 г. Описывается технология производства аммиака, азотной кислоты, азотата аммония, приводятся данные в связи с генеральным планом и компоновкой завода.

Вместе с тем отмечаются проектные институты и предприятия, участвующие в сооружении этого комбината.

Rev. Chim. 16, 6, p. 316
Д.К. 661.525.3.013.5:631.842.4

Г. Маня: **Автоматизация абсорбционного процесса соляной кислоты.**

В статье рассматриваются схемы автоматизации и испытания проведенные на различных абсорбционных установках соляной кислоты в целях получения постоянной концентрации HCl. Вместе с тем отмечается возможность очистки раствора HCl в результате абсорбции водой остаточных газов, получаемых при органическом хлорировании.

Rev. Chim. **16**, 6, p. 317
Д.К. 661.419.2—52: 66.094.403.004.8

А. Вельничериу и В. Михалча: **Физико-химические свойства химических средств для защиты растений.** Заметка IV. **О составе эмульгирующихся препаратов.**

Изучается поведение эмульгирующихся препаратов с помощью третичного изложения Джиббса в координатах активное вещество-растворитель — поверхностно-активное вещество. Выведены уравнения, связывающие состав соответствующих препаратов с возможными потерями улетучиванием.

Третичное изложение было использовано для получения характеристики эмульгирующегося концентрата.

Rev. Chim. **16**, 6, p. 326
Д.К. 632.95: 541.18.053:541.123.3

А. Спилиадис, М. Гильзенрат и Г. Молэу, **Синтез бикарбоната аминогуанидина.**

Описывается синтез бикарбоната аминогуанидина конденсацией цианамида бисульфатом гидразина и осаждением бикарбонатом натрия. В результате исследования проведенного с помощью изменения температуры и *p*H реагирующей массы, удалось разработать новый рецепт синтезирования, допускающий 95—96% конверсию и 95—96% выход в течение 30—60 минут реакции.

Rev. Chim. 16, 6, p. 328
Д.К. 547,495'9.07

Г. Соколеску: **Ступенчатая печь с перегородками.**

Ступенчатая печь с перегородками является оборудованием, с помощью которого можно произвести теплохимическую обработку твердых гранулированных веществ, путем косвенного нагревания непрерывным циклом.

При использовании этого оборудования представляется возможным применение целого ряда способов, не нашедших до настоящего времени удовлетворительного технического решения. Благодаря тому, что температура, продолжительность реакции и соотношения вступающих в реакцию масс могут быть точно отрегулированы, производительность является весьма высокой, а качество продуктов реакции — отличным.

Rev. Chim. **16**, 6, p. 334
Д.К. 66.041.5—2

Н. В. Бружа: **К вопросу определения фенолов в неводной среде. I. Количественное определение сульфата метилпараминофенола титрованием в неводной среде.**

Метод основан на принципе титрования в неводной среде, с использованием в качестве реактивной среды диметилформамида, а как реактив для титрования — метокись натрия в метаноло-бензольном растворе в присутствии тимола синего в качестве индикатора.

В установленных условиях работы предлагаемый метод — в отличие от методов, применяемых до настоящего времени для определения этого соединения — имеет то преимущество, что для его проведения необходима несложная аппаратура, причем работа осуществляется быстрым темпом, ведя к получению результатов, пределы погрешности которых составляют ±0,30%. Этот метод с успехом может заменить трудоемкие классические методы анализа, узаконенные в качественных нормах.

Rev. Chim. **16**, 6, p. 339
Д.К. 547.564.4.04: 545.21

М. Замфиреску, Г. Делинский и Г. Тоба: **Критическое исследование методов определения бензидина в воздухе.**

В лабораторных условиях воспроизведены и испытаны колориметрические методы, описанные в специальной литературе. Работа проведена в целях установления специфичности и чувствительности каждого метода в отдельности.

Авторам удалось внести некоторые усовершенствования в рассматриваемые процессы, а также установить оптимальные условия работы. Экспериментальные данные привели к заключению, что наиболее подходящим методом является способ основанный на образовании хиноидиновых продуктов путем окисления бензидина хлорамином Т.

Rev. Chim. **16**, 6, p. 341
Д.К. 547.625.04: 545.72

Inhalt

***, **Neue Entwicklungsperspektiven der chemischen Industrie in den Jahren 1966–1970** 311

C. SAVA,
Einige Aspekte der Forschungstätigkeit im chemischen Kombinat Borzești.... 313

***, **Das Stickstoffdüngemittel – Kombinat Mureș** 316

GH. MANEA,
Die Automatisierung der Salzsäure-Absorbtion..... 317

R. Z. TUDOSE,
Ein neuer Wärmeaustauscher-Typ.. 322

A. VELNICERIU und V. MIHALCEA,
Physikalisch-chemische Eigenschaften der chemischen Pflanzenschutzmittel. IV. Über die Zusammensetzung der Emulsionskonzentrate 326

A. SPILIADIS, M. HILSENRATH und G. MOLĂU,
Die Synthese des Aminoguanidin-Bicarbonats 328

A. PAVEL,
Der Einfluss des gasförmigen Mediums auf den Wärmeaustausch-Koeffizienten in der Wirbelschicht 332

GR. SOCOLESCU,
Ein mit Stufen und Prallflächen versehener Ofen 334

T. BOTA, D. SIRETEANU, M. PANAITESCU und J. HERȘCOVICI,
Die Bestimmung des Diacetonalkohols in Gegenwart von Aceton 337

N. Z. BRUJA,
Beiträge zur Bestimmung der Phenole in wasserfreiem Medium. I. Die quantitative Bestimmung des Metyl-*p*-amino-Phenolsulfats durch Nitrierung in wasserfreiem Medium 339

ARBEITSSCHUTZ

M. ZAMFIRESCU, GH. DELINSCHI und GH. TOBĂ,
Eine kritische Bewertung der Bestimmungsmethoden von Benzidin in der Luft.. 341

KURZREFERATE

C. RUSSU, I. CRUCEANU und M. MADGEARU
Die polarographische Bestimmung von Chloramphenycol in Salben. III. Notiz 347

V. FLOREA, E. AITEANU, M. MEDIANU und T. BUCUR,
Beiträge zur Methodologie der physikalisch-chemischen Kontrolle von 6-(2,6-Dimethoxy-benzamido)-natrium monopenicillinat-Monohydrat (Meticillin).... 347

C. IONESCU und I. SCHWARZ,
Die iodometrische Bestimmung von *p*-Thiosemicarbazon-benzochinon-aminoguanidin (Faringosept) 348

I. GRECU und E. CUREA,
Die Metallthiocyanate des Dihydrazinphtalazins. I. Analytische Anwendungen bei der Bestimmung des 1,4-Dihydrazinphtalazin-Sulphats 348

N. DUINEA und I. VEXLER,
Die Bestimmung des Gehaltes an Dioctylphtalat und Bleioxyd in einer Mischung von Bleiseife und Dioctylphtalat.. 349

CHRONIK 350
DOKUMENTIERUNG 353
WIRTSCHAFTLICHE INFORMATIONEN 367
NEUE BÜCHER..... 371

*****: Das Stickstoffdüngemittel-Kombinat Mureș.**

Im Artikel wird eine kurze Beschreibung des Stickstoffdüngemittel-Kombinates Mureș gegeben, welches im Laufe des Jahres 1965 in Betrieb gesetzt werden wird. Es werden die Fabrikationstechnologien für Ammoniak, Salpetersäure, Ammonsalpeter, der allgemeine Plan und die Zusammensetzung des Werkes dargelegt. Man gibt eine Übersicht der Projektinstitute und Unternehmen die am Bau des Werkes beteiligt sind, an.

Rev. Chim. **16**, 6, S. 316
D.K. 661.555.3.013.5 : 631.842.4

Gh. Manea: **Die Automatisierung der Salzsäure-Absorbtion.**

Der Verfasser beschreibt die verschiedenen sich in Betrieb befindlichen Automatisierungschemas, als auch die auf verschiedenen Absorbtionsanlagen von HCl durchgeführten Versuche zwecks Erzielung einer konstanten Konzentration der Salzsäurelösung. Es wird auch auf die Möglichkeit der Reinigung der HCl-Lösungen, die durch die Wasserabsorbtion der bei organischen Chlorierungsprozessen anfaleenden Abgasen erzeugt werden, hingewiesen.

Rev. Chim. **16**, 6, S. 317
D.K. 661.419.2–52 : 66.094.403.004.8

A. Velniceriu und V. Mihalcea: **Physikalisch-chemische Eigenschaften der chemischen Pflanzenschutzmittel. IV. Über die Zusammensetzung der Emulsionskonzentrate.**

Die Verfasser untersuchen das Verhalten der Emulsionsprodukte auf Grund des ternären Diagramms Gibbs in den Koordonaten Wirkstoff–Lösungsmittel–oberflächenaktives Mittel. Es wurden Verhältnisse zwischen der Zusammensetzung der Präparate und den eventuellen Verflüchtigungsverlusten abgeleitet.
Die ternäre graphische Darstellung diente zur Charakterisierung eines Emulsionskonzentrates.

Rev. Chim. **16**, 6, S. 326
D.K. 632.95 : 541.18.053 : 541.123.3

A. Spiliadis, M. Hilsenrath und G. Molău: **Die Synthese des Aminoguanidin-Bicarbonats.**

Die Synthese des Aminoguanidin-Bicarbonats wird durch Kondensierung von Cyanamid mit saurem Hydrazinsulfat und nachfolgender Fällung mit Natriumbicarbonat durchgeführt. Das Studium der Temperaturabhängigkeit und des *p*H der Reaktionsmasse führte zu einer neuen Syntheserezeptur, welche einen Konversionsgrad von 95–96% und eine Ausbeute von 95–96% sichert. Die Reaktionsdauer beträgt 30–60 Min.

Rev. Chim. **16**, 6, S. 328
D.K. 547.495.9.07

Gr. Socolescu: **Ein mit Stufen und Prallflächen versehener Ofen.**

Der mit Stufen und Prallflächen versehene Ofen ist zur thermochemischen Behandlung von granulierten Feststoffen bestimmt. Er arbeitet kontinuierlich und wird indirekt erhitzt.
Da die Temperatur, Reaktionsdauer und das Verhältnis der Reaktionsmassen genau regelbar sind, ermöglicht das Verfahren eine sehr hohe Produktivität und Reaktionsprodukte hervorragender Qualität.

Rev. Chim. **16**, 6, S. 334
D.K. 66.041.5–2

N. Z. Bruja: **Beiträge zur Bestimmung der Phenole in wasserfreiem Medium. I. Die quantitative Bestimmung des Methyl-*p*-amino-Phenolsulfats durch Nitrierung in wasserfreiem Medium.**

Das Verfahren beruht auf dem Prinzip der Titrationen in wasserfreiem Medium und verwendet als Reaktionsmedium Dimethylformamid und als Titrationsreagenz Natriummethoxyd in Methanol-Benzol-Lösung in Gegenwart von Thymolblau als Indikator.
Die vorgeschlagene Methode verwendet eine einfache Apparatur und eine schnelle Arbeitstechnik welche zu Ergebnissen mit einem Fehler von ± 0,30% führen.
Die Methode kann die in den offiziellen Qualitätsnormen vorgesehenen klassischen schwerfälligen Bestimmungsmethoden erfolgreich ersetzen.

Rev. Chim. **16**, 6, S. 339
D.K. 547.564.4.04 : 545.21

M. Zamfirescu, Gh. Delinschi und Gh. Tobă: **Eine kritische Bewertung der Bestimmungsmethoden von Benzidin in der Luft.**

Es wurden im Labor die in der Literatur beschriebenen kolorimetrischen Methoden reproduziert und ihre spezifischen Charakter und Empfindlichkeit geprüft.
Die Verfasser haben manche Arbeitsverfahren verbessert und gleichzeitig die optimalen Arbeitsbedingungen festgelegt. Die Versuchsergebnisse zeigten, dass die Methode die auf der Bildung von Chinoid-Produkten durch die Oxydation des Benzidins mit Chloramin T beruht, als besonders empfehlenswert erscheint.

Rev. Chim. **16**, 6, S. 341
D.K. 547.625.04 : 545.72

Sommaire

***, Nouvelles perspectives de developpement de l'industrie chimique dans la période 1966—1970 311

C. SAVA,
Quelques aspects de l'activité de recherche dans le cadre du Combinat chimique de Borzeşti 313

*** Le combinat d'engrais chimiques azotés — Mureş 316

GH. MANEA,
Automatisation du processus d'absorption de l'acide chlorhydrique..... 317

R. Z. TUDOSE,
Un nouveau type d'échangeur de chaleur 322

A. VELNICERIU et V. MIHALCEA,
Propriétés physico-chimiques des produits chimiques pour la protection des plantes. Note IV. Composition des produits émulsifiables 326

A. SPILIADIS, M. HILSENRATH et G. MOLĂU,
Synthèse du bicarbonate d'aminoguanidine 328

A. PAVEL,
Influence de la vitesse du milieu gazeux sur le coéfficient de transfert de chaleur en lit fluidisé..... 332

GR. SOCOLESCO,
Four à paliers et chicanes..... 334

T. BOTA, D. SIRETEANU, M. PANAITESCO et J. HERŞCOVICI,
Dosage du diacétone-alcool en présence d'acétone 337

N. Z. BRUJA,
Contribution au dosage des phénols en milieu non aqueux. I. Dosage quantitatif du sulfate de méthylparaminophénol par titrage en milieu non aqueux 339

SÉCURITÉ DU TRAVAIL

M. ZAMFIRESCO, GH. DELINSCHI et GH. TOBĂ,
Etude critique des méthodes de dosage de la benzidine dans l'air..... 341

BRÉVES COMMUNICATIONS

C. RUSSU, I. CRUCEANU et M. MADGEARU,
Dosage polarographique du chloramphénicol dans les onguents Note III..... 347

V. FLOREA, E. AITEANU, M. MEDIANU et I. BUCUR,
Contribution à la méthodologie du contrôle physico-chimique du 6-(2,6-diméthoxybenzamido)-pénicillinate de sodium monohydrate (Meticilin) 347

C. IONESCO et I. SCHWARTZ,
Dosage iodométrique de la *p*-thiosémicarbazone-benzoquinone-amino-guanidine (Faringosept) 348

I. GRECU et E. CUREA,
Les thiocyanates métalliques de la dihydrazino-phtalazine. I. Applications analytiques au dosage du sulfate de la 1,4-dihydrazinophtalazine..... 348

N. DUINEA et T. VEXLER,
Le dosage du contenu en dioctylphtalate et oxyde de plomb dans un mélange de plomb et dioctylphtalate 349

CHRONIQUE..... 350
DOCUMENTATION 353
INFORMATIONS ÉCONOMIQUES 367
LIVRES NOUVEAUX 371

*****: Le Combinat d'engrais chimiques azotés — Mureş.**

Dans cet article, on présente succinctement le Combinat d'engrais azotés Mureş qui va entrer en fonction au cours de l'anné 1965. On décrit les technologies de fabrication pour l'ammoniac, l'acide nitrique, le nitrate d'ammonium; on donne le plan général et la composition de l'usine.
On cite les instituts d'études et projets ainsi que les entreprises qui collaborent à la réalisation de cet investissement.

Rev. Chim. **16**, 6, p. 316
C.D. 661.525.3.013.5: 631.842.4

G h. M a n e a: **Automatisation du processus d'absorption de l'acide chlorhydrique.**

L'article montre les schémas d'automatisation en fonction et les essais effectués sur diverses installations d'absorption de HCl en vue d'obtenir une concentration constante de la solution d'acide chlorhydrique.
On fait mention aussi de la possibilité de purifier la solution de HCl résultant de l'absorption dans l'eau des gaz résiduaires provenant des chlorurations organiques.

Rev. Chim. **16**, 6, p. 317
C.D. 661.419.2−52: 66.094.403.004.8

A. V e l n i c e r i u et V. M i h a l c e a: **Propriétés physico-chimiques des produits chimiques pour la protection des plantes.** Note IV. **Composition des produits émulsifiables.**

On étudie le comportement des produits émulsifiables en utilisant la représentation ternaire de Gibbs dans les coordonnées substance active — solvant — agent surfactif. On en déduit les relations rattachant la composition des préparations respectives aux pertes eventuelles par volatilisation.
La représentation ternaire est utilisée pour caractériser un concentré émulsifiable.

Rev. Chim. **16**, 6, p. 326
C.D. 632.95: 541.18.053: 541.123.3

A. S p i l i a d i s M. H i l s e n r a t h et G. M o l a u: **Synthèse du bicarbonate d'aminoguanidine.**

On décrit la synthèse du bicarbonate d'aminoguanidine par condensation de la cyanamide avec le sulfate acide d'hydrazine et précipitation par le bicarbonate de sodium. A la suite de l'étude effectuée en faisant varier la température et le *p*H de la masse de réaction, on a réussi à établir une nouvelle formule de synthèse qui permet de réaliser une conversion de 95 à 96% et un rendement identique avec une durée de réaction de 30 à 60 minutes.

Rev. Chim. **16**, 6, p. 328
C.D. 547.495.9.07

G r. S o c o l e s c o: **Four à paliers et chicanes.**

Le four à paliers et chicanes permet le traitement thermo-chimique des substances solides, en granules, par chauffage indirect en marche continue.
Grâce à son emploi de nombreux procédés deviennent applicables alors qu'ils n'avaient pas trouvé jusqu'à présent de solutions techniques satisfaisantes.
Du fait que la température, la durée de réaction et la proportion des réactifs peuvent être réglés avec précision, la productivité est très élevée et les produits de réaction sont de qualité exceptionnelle.

Rev. Chim. **16**, 6, p. 334
C.D. 66.041.5−2

N. Z. B r u j a: **Contribution au dosage des phénols en milieu non aqueux. I. Dosage quantitatif du sulfate de méthylparaminophénol par titrage en milieu non aqueux.**

La méthode est basée sur le principe des titrages en milieu non aqueux en utilisant comme milieu de réaction la diméthylformamide et comme réactif de titrage le métoxyde de sodium en solution de méthanol-benzène, en présence de bleu de thymol comme indicateur.
Dans les conditions de travail établies, la méthode proposée — contrairement aux méthodes utilisées jusqu'à présent pour doser ce composé — présente l'avantage d'utiliser un appareillage simple et une technique de travail rapide qui conduit à l'obtention de résultats dont les limites d'erreur varient entre $\pm 0{,}30\%$.
La méthode peut remplacer avec succès les laborieux procédés classiques d'analyse sanctionnés dans es normes de qualité.

Rev. Chim. **16**, 6, p. 339
C.D. 547.564.4.04: 545.21

M. Z a m f i r e s c o, G h. D e l i n s c h i et G h. T o b a: **Etude critique des méthodes de dosage de la benzidine dans l'air.**

On a reproduit et expérimenté au laboratoire les méthodes colorimétriques décrites dans la littérature de spécialité, en essayant d'établir la spécificité et la sensibilité de chacune de ces méthodes.
Les auteurs ont apporté des améliorations à certaines techniques, en fixant aussi les conditions optima de travail. D'après les données expérimentales, on en est arrivé à la conclusion que la méthode la plus indiquée est celle basée sur la formation de produits quinoidiques par oxydation de la benzidine avec la chloramine T.

Rev. Chim. **16**, 6, p. 341
C.D. 547.625.04: 545.72

The new developmental prospects of the chemical industry during the 1966—1970 period

The Project of Directives adopted by the plenum of the Central Committee of the Rumanian Workers' Party concerning the development of the national economy during the 1966—1970 period opens new developmental prospects to the chemical industry of our country.

During the 6-year plan ending this year the chemical industry had the highest average annual rate of growth as compared to other branches of the production means industry (24%), followed by the electric and thermal power industry (21%), the machine building industry (over 17%) and the siderurgical industry (14%).

The achievements obtained in the development of economy as a whole are reflected in the yearly increase of the national income which is by 65% higher in 1965 than in 1959.

Nowadays, Rumania offers the picture of a country in full swing of development, with a developed multilateral socialist economy in which industry undergoes a process of continuous improvement and adaptation to the requirements of up-to-date technical progress, whereas the socialist agriculture turns to account on an ever increasing scale its large reserves.

The achievements obtained up to the present constitute a strong basis for the accomplishment of new important targets provided in the 5-year development plan of national economy for the 1966—1970 period.

The value of the overall industrial output will be by about 65% higher in 1970 than in 1965 corresponding to an average annual growth rate of 10.5%.

The overall output of the chemical industry will be about 2.3 times higher in 1970 as compared to 1965 at an average annual growth rate of nearly 18.5%.

The development of the chemical industry will be mainly directed towards the complex utilization of the natural resources of the country, particular stress being laid on the chemical processing of methane gas and oil products; the industry of the basic products. of inorganic chemistry will be developed accordingly. 3.8 times more fertilizers will be produced in 1970 as compared to 1965, the annual output being expected to raise from 340,000 tons (100%) in 1965 to 1,300,000 tons in 1970. A wide range of chemical products for pest control and increased quantities of biostimulators and veterinary drugs will also be produced during the next five-year-plan.

The chemical fibre — and yarn — production will be 2.2—2.6 times higher, raising from 31,300 t in 1965 to 70—80,000 t in 1970 and new assortments of synthetic fibres of the wool, cotton and silk type will be delivered.

The plastics and synthetic resin production will be 2—2.3 times higher in 1970 than in 1965, raising from 87,300 t in 1965 to 180.000—200,000 t in 1970. As concerns synthetic rubber, the assortments required for internal consumption will be enriched and the production will be 1.7 times higher reaching a level of 60,000 t in 1970 as compared to 35,000 t in 1965. The tyre production will increase from 1,300,000 units in 1965 to 1,900,000 units in 1970, whereas the dye and paper production will increase 1.5 times and 1.3—1.5 times respectively during the same period.

During the next 5-year plan the production of lacquers, paints and inks will be augmented, new capacities will be built and the range of pharmaceutical products will be widened.

The aluminium production is expected to increase from 20,000 t in 1965 to 75,000 t in 1970 i.e. 3.7 times. The output of non-ferrous metallurgy will increase by nearly 45% by developing the mining production, turning to account the concentrates and bauxite in the new metallurgical works built within the 6-year plan and processing the non-ferrous metals. In order to achieve the most efficient utilization of the non ferrous ore reserves, adequate steps will be taken for reducing the metal losses during exploitation improving the quality of ore and concentrate production and raising the extraction yields in both the dressing and metallurgical stages. The crude oil processing industry will be directed towards ensuring with raw materials the chemical industry on the basis of up-to-date techniques.

The development at the established level of the chemical industry together with other basic industrial branches such as primary and secondary energy, ferrous and non-ferrous metallurgy and the machine-building industry will be achieved by allotting nearly three fourths of the total industrial investments, that will amount to about 144 thousand millions during the 1966—1970 period i.e. 1.5 times more than in the 1961—1965 period.

The industrial investments have to ensure the development at a constantly rapid pace of production, the highly efficient turning to account of raw materials, the further improvement of production processes, higher labour productivity, better product quality and increased export possibilities.

Particular attention continues to be paid to the increase of the economic efficiency of investments by choosing the best designing variants based on the adoption of optimum capacities, highly effective technological processes and equipment meeting the requirements of world technics, the most rational locations and constructive solutions contributing to the substantial reduction of the construction time.

An essential condition for the successful accomplishment of the targets established in the 1966—1970 plan consists in the promotion and rapid extension of most advanced technics.

The chemical industry will supply new products with high technical and qualitative characteristics. The automation of continuous production processes in the chemical and crude oil processing, siderurgical, electric power industries, etc. will be further developed.

The main scientific research activities will be directed towards the continuous improvement of production processes, the promotion of technical progressin every economic branch and the highly efficient utilization of national resources.

The Craiova Chemical Works

The Craiova Chemical Works represents an important factor in the rapid development of the Rumanian chemical industry. Conceived as an efficient means of turning to account the methane gas, one of the main riches of the country, this works produces acetylene by the partial oxidation of methane and processes the residual gases from the oxidation process to ammonia. Two central plants have been created (acetylene and ammonia) corresponding to the following main sectors:

— The organic sector, where acetylene is used as a raw material on the acetaldehyde line for the production of butanol (20,000 t/year), octanol (10,000 t/year) and acetic acid (20,000 t/year), the latter being further used as a raw material for the production of 50% emulsion polyvinyl acetate (20,000) t/year), polyvinyl alcohol and acetals.

— The sector of N-fertilizers where ammonia is transformed into granular ammonium nitrate (300,000 t/year) and urea (100,000 t/year) whereas the available ammonia quantities are supplied in liquid form to agricultural units. The capacity of the production sections of a world level is based on the use of parallel manufacturing lines according to the most economical capacity of the key aggregates as well as the intensive employment of the equipment. Thus, for instance, the air separation section is equipped with several turbocompressors of the K — 1500 — 62 — 2 type with a nominal air flow of 90,000 Nm^3/h each, driven by high-power electric engines, with air-separation blocks of the BR-6 and BR-1 type, each providing oxygen and nitrogen of a 95% and respectively, 99.998% purity. There are also three 74 m high synthesis columns each producing 70,000 t/year. The key equipment of the acetaldehyde plant — the 10-m high hydration column — is characterised by a considerable useful catalyst volume.

The dimensions of the manufacturing lines in the N-fertilizer sector have been established on the basis of a continuous running regime of 365 days/year. The same continuous-work regime with maximum extensive-utilization indexes has also been adopted for the acetylene plant as well as for the acetylene consuming integrated installations.

The stoppings required for eventual repairs are provided for in the exploitation plan on the basis of repairing graphs and the performances of the equipment, so that only a variation in the daily production capacities will be recorded.

The overall functioning of the factories is achieved by superposing the working graphs of the sections into a single coordinating graph leading to a step working. This involves an advanced automation of the technological processes allowing the simultaneous adjustment of the functional parameters depending on the system variables. This simultaneous adjustment is achieved for the whole works by means of an electronic computer.

The manufacturing technology adopted on the basis of technical and economic analysis was the gas synthesis processing and methane cracking followed by carbon oxide conversion. A series of disadvantages have thus been avoided and a good versatility of the ammonia factory has been obtained in processing the two basic raw materials: the methane gas or the residual gas.

Another example of technical-economic analysis for choosing an optimum technology consists in the purification from carbon dioxide of the conversion gas. In this case, the monoethanolamine purification method has been adopted as offering investment. cost price and fuel consumption advantages furthermore producing carbon dioxide of a purity consistent with the urea plant integration.

The installations of the Craiova Chemical Works meet the most advanced requirements of world technics. Thus, for instance, the diluted nitric acid section is designed with five parallel manufacturing lines. Characteristic for these technological lines is the absorption column of nitrogen oxide providing an yield of 98.5 — 99.0% through the intensification of plate cooling achieved with both water and at -10^0C.

— In the ammonium nitrate plant, the up-to-date technical elements are represented by the solution evaporation involving two steps and the granule cooling operation performed in suspension at the tower basis thus eliminating the drum cooling installation.

— The urea synthesis is performed at two levels in the reactor where the ammonium carbamate builds up and in the autoclave where carbamate is transformed into urea.

As special equipment should be mentioned the 230-at Boxertype carbon dioxide compressor and the high productivity autoclave for the transformation of ammonium carbamate into urea.

— In the acetylene plant, the pyrolisis reactor is notable for a device from refractory steel performing the homogenous distribution of the methane-oxygen mixture.

These are only a few examples illustrating the high technical level of the installations.

On designing the Craiova Chemical Works the fabrication sections have been located so as to ensure a strict observance of the technological flux. This also allowed to realize a clearcut zoning of the works. Most installations are built in the open. Particular attention was paid to the compactness of the works platform; the overall field covering index attains the rarely met value of 60%.

The feeding of the manufacturing sections with commodities through conduit and cable networks measuring tenths of kilometers required considerable attention for the connection with the auxiliary sections and the cooperation between sources and sections.

The modern conceptions applied in realizing the installations, the general plan and the organization of the production process led to cost prices comparable to the world market ones. This will increase the economic efficiency of the consuming sectors and represent a valuable contribution to the export potential of our country.

The conception, designing and construction of the Craiova Chemical Works have been accomplished and still proceed at a very rapid pace by concentrating the designing and construction forces and making full use of imported equipment.

Most equipment of the air separation, ammonia, diluted nitric acid and granular ammonium nitrate sections as well as the equipment for the acetaldehyde, acetic acid, butanol and vinyl acetate plants have been ordered in the U.S.S.R. The acetylene plant has been supplied by the S.B.A. (Société Belge de l'Azote).

The urea plant based on the Stamicarbon process has been imported through the firm Friedrich Uhde G.m.b.H. from Dortmund (F.R.G.). The cooling plant of a capacity of 14.5 Gcal/h has been obtained through DIA-Chemieausrüstungen, Berlin. The stations performing the water treatment and the biological purification of residual waters have been delivered through the intermediary of the Lurgi firm from Frankfurt (F.R.G.). A fruitful conception and designing contribution has been paid by the specialized institutes of the Oil and Chemical Industry Ministry, namely the Chemical Designing Institute (IPROCHIM) and the Inorganic Designing Institute (IPRAN). The former is the general designer and the coordinator for the whole industrial complex which in addition to the chemical works comprises other big units including the pulp factory, the thermopower station and the central metallurgical shops. The second institute is the speciality designer for the N-fertilizer sector including the air separation plant. The commodity sources, the auxiliary sections, the common-use objects and the whole conduit and pipe networks have been designed by the two institutes in cooperation.

A valuable contribution to the rapid construction of the Craiova Chemical Works has also been paid by the Rumanian machine building works „Vulcan", „Griviţa Roşie", „23 August", „U.M.U.C." which manufactured and delivered the non imported equipment.

The IX-th Scientific Session of the "Gheorghe Gheorghiu-Dej" Polytehnical Institute

The IX-th scientific session of the "Gheorghe Gheorghiu-Dej" Polytechnical Institute was held May 28 — 30, 1965, in Bucharest. The session was attended not only by the teaching staff of the Institute, but also by numerous teaching personalities from other high education technical institutes, research workers from the different research institutes of the R.P.R. Academy and departamental institutes, specialists from designing institutes, big works, etc. Accordingly, the papers presented dealt with both fundamental and practical problems. Most papers represent an expression of the fruitful cooperation between teaching and production staffs in a joint effort to find scientific solutions to problems of vital interest for the continuous improvement of production processes and further technical progress.

After the opening meeting, the works have been simultaneously carried out in 25 sections where nearly 500 reports whereof many of chemical character were presented. Thus:

— In section IX, "General chemistry, electrochemistry, physical chemistry" the themes discussed mainly concerned: the complex compounds ("Structure of silver and thallium ferricyanides and of the simple silver and thallium", "Thermal decomposition kinetics of silver and thallium ferricyanides"); the reaction mechanisms and equilibria ("Contributions to the elucidation of the reaction mechanism between the Fe^{3+} ion and the tartric anion", "Spectrophotometric study of the equilibrium between the In^{3+} ion and the tartric anion"); the melted salt systems ("Calculation of the mixing heat in the binary systems of melted salts", "Thermodynamical properties of the melted mixtures AgJ + AgCl and AgJ + AgBr"); the catalysis ("The catalytic activity of some nonstoechiometric reducing aluminas"); the hydrolisis ("Acid hydrolisis of the butyl acetate in waterdioxane") the alloys ("Action of the alternating current on the anodic dissolution of metals", "Electrolytic obtention of the gold-nickel hard alloy"). Several reports were devoted to chemical analysis methods ("Determining the silicon percentage in cast irons and steels by the ammonium persulphate method") and physical-chemical methods ("Photometric determination of aniline in the presence of its *N*-substituted deaivatives", "Photocolorimetric determination of iron in the nonmetallic inclusions of steels", "Thorium determination in a Rumanian monazite", "Spectral analysis of the steel Rapid RW 180").

In the section X, "Chemical Technology, Fuels" the reports included such themes as: catalyses with ion exchangers ("Esterification of some monocarboxylic fat acids with low-grade alcohols in the presence of ion exchangers as catalysts"); oxidation of inorganic („Sulphide oxidation mechanism in complex systems") or organic compounds („Oxidation of *n*-dodecane in dicarboxylic acids", "Oxidation of *n*-dodecane with molecular oxygen); system separation by extraction ("Separation by extractive distillation with concentrated salt solutions of the components of methanolic waters resulting from the polyvinyl alcohol fabrication", "Establishing the extraction diagrams for some multicomponent systems consisting of organic liquids and strongly polar solutions", "Processing of the methyl acetate and methanol mixture resulting from the manufacture of polyvinyl alcohol. Extraction of methanol with aqueous solutions of acids, bases, strongly polar basic compounds"); macromolecular compounds ("Polymerization of *N*-vinylcarbazol with inorganic catalysts in non-aqueous medium", "Studying the dependence of the K' constant from Huggin's relation on molecular mass in the case of diluted macromolecular compound solutions"); dyes ("Turning to account the *N*-acetylbenzenesulphonamide in the manufacture of dyestuffs", "Contributions to the obtention of the bromaminic acid"); surfactants ("Utilization of some admixtures in the injection water for the secondary recovery of crude oil", „Utilization of some linear diamines for improving the adhesivity of Rumanian-made bituminous binders for quartz", "Controlling marl hydration by means of some surfaceactive substances"); solid fuels ("Correlations between the plastifying characteristics of coal and the pyrogenation speed', "Studying the possibilities of reducing the binder consumption in obtaining briquette coke").

In section XXIV „Processes and apparatus in the chemical industry, Construction materials", several reports dealt with heat transfer problems ("A theory for the heat and mass transfer in turbulent regime", "The heat transfer in the case of nucleinated boiling" "Heat transfer in bubble layers"). Other papers discussed problems connected with construction materials ("Thermic phase equilibria concerning the high-temperature thermic radiants with flameless combustion in corundum superrefractors", "A sensitive method of following the reactivity of vitrous structures", "Some aspects concerning the occurrence and development of structures in cement suspensions", "The elastic viscoplastic behaviour of cements as correlated with the chemical-mineralogical composition", „Surface phenomena in the corrosion of construction materials", "Interface phenomena in brick masonry", "New methods of improving and investigating the adhesivity of bitumen on glass", "Concerning the activation of some slags with calcium chloride").

In section XXV "Metallurgy", different reports on nonferrous and rare metals were presented ("Obtention, structure and properties of some semiconductor compounds of the $A^{III}-B^{V}$ type", "A study regarding the lead decoppering process", "Theoretical and experimental contributions concerning the lead desantimoniation process", „Degassing of aluminium and methods of measuring the gas quantity (from the melted alloy)", „The use of radioactive isotopes in studying the crystallization of semicontinuously cast aluminium ingot moulds".

The Technical Exhibition of the Federal Republic of Germany

The Technical Exhibition of the Federal Republic of Germany was opened May 18— 30, 1965, in Bucharest. During 13 days, a considerable number of German firms (434) presented to the visitors a wide range of products from multiple technical fields: siderurgy, non-ferrous metals, metal and naval constructions, electrotechnical machinery and equipment, vehicle constructions, aeronautical equipment and apparatus, nuclear technics equipment, fine mechanics and optics, chemistry and plastics rubber and asbestos, porcelain, ceramics, glassware, construction materials, etc., both in the big pavilion of the exhibition (15,000 sq m) and in the open (16,000 sq m); many firms have erected pavilions to protect some of their exhibits from bad weather. The visitors of the exhibition and particularly the specialists from different scientific and technical fields thus had a good opportunity of getting reliable information concerning the production and export possibilities of the west-german industry.

To increase the value and utility of individual contacts brought about by the exhibition, a series of technical lectures (112) and films (110) have been included for the further elucidation of the technical problems which arose on visiting the exhibition.

Likewise, during the opening festivities and as a prologue to the series of lectures, Prof. Dr. Ing. Netz, rector of the München Polytechnical School delivered a lecture on the development of thermic installations from the remotest times to date.

Another attraction point of the exhibition was the technical and scientific library comprising more than 2,000 volumes most of them technical. These books as well as 280 first-rate technical reviews and 200 periodicals published by different firms have been offered as a gift to the Library of the Institute for Technical Documentation.

The chemical and plastics sector has been well represented. Those concerned acquired useful information regarding the following products of the West-German industry: lacquers (raw materials, synthetic resins, auxiliary products); glues, adhesives and binders; luminescent pigments and dyes; solvents; rare and noble metals and their compounds; mineral dyes and pigments, carbon black; auxiliary substances for mineral oils, products for the chemical treatment of metal surfaces; organic raw materials and intermediate products; pharmaceutical products; raw materials and auxiliary products for plastics production; raw materials and auxiliary products for plastics processing; pesticides; silicones, auxiliary products for the textile, paper and polygraphic industries; wax, stearine and fat matter products, raw materials for detergents; water preparation products, etc. Some of the participating firms also exhibited materials relating to chemical processes and relevant technics; designing and construction of chemical plants; plastics processing, etc. A series of models of installations and technological lines offered a suggestive image of the West-German achievements in the field of chemistry and other industrial sectors as well. A special mention should also be given to the optical and electronic analytical apparatus, laboratory instruments, measuring and regulating instruments.

We inform our readers, interested in a better knowledge of the progress and achievements of the Rumanian chemical industry that new, interesting data are supplied from next month by our new documentary publication "*Oil, Gas and Petrochemistry in Rumania*" issued bimonthly in English by the Documentation Centre of the Oil and Chemical Industry, B-dul Bălcescu 16, Bucharest — Rumania.

Дальнейшие перспективы развития химической промышленности за период 1966—1970 гг

Проект Директив, принятый на пленарном заседании Центрального Комитета Румынской Рабочей Партии относительно развития народного хозяйства за период 1966—1970 гг., открывает новые перспективы для румынской химической промышленности.

В годы шестилетнего плана, завершающегося к концу текущего года, химическая промышленность достигла наиболее высокого среднегодового темпа роста по сравнению с остальными отраслями промышленности средств производства, а именно, 24%. На втором месте стоит электроэнергетическая и тепловая промышленность с 21%, затем следуют машиностроение с более 17% и промышленность черной металлургии с 14%.

Достижения в области развития всей экономики страны наглядно отражаются ежегодным ростом национального дохода, увеличившегося в 1965 г. почти на 65% против 1959 г.

В настоящее время Румыния является страной, находящейся в стадии бурного равизития, с многосторонне развитой социалистической экономикой, в рамках которой промышленность непрерывно совершенствуется и приспособляется к требованиям, выдвигаемым современным техническим прогрессом, а социалистическое сельское хозяйство все более широко осваивает свои крупные резервы.

Претворение в жизнь новых, весьма существенных объектов, конкретизированных пятилетним планом развития народного хозяйства за период 1966—1970 гг. основывается на достижениях нашей экономики за истекший период.

По всей промышленности, стоимость валовой продукции в 1970 г., будет, примерно, на 65% больше чем в 1965 г., что соответствует среднему годовому приросту в 10,5%.

В 1970 г., валовая продукция химической промышленности увеличится примерно в 2—3 раза по сравнению с 1965 г., причем средний годовой рост составит около 18,5%.

В основном, развитие химической промышленности будет направлено к наиболее комплексному освоению природных ресурсов страны, причем главный упор ставится на химизацию метана и нефтепродуктов; соответствующим образом будет развиваться также промышленность основных продуктов неорганической химии. Так, например, в 1970 г., по сравнению с 1965 г. будет выпущено в 3,8 раза больше удобрений, при этом уровень годовой продукции увеличится с 340 000 т удобрений (100%) — в 1965 г., до 1 300 000 т удобрений (100%) в 1970 г. В рамках будущего пятилетнего плана будет выпущен широкий ассортимент химических продуктов для защиты растений а также более значительные количества биостимуляторов и медикаментов для ветеринарных целей.

В течение будущей пятилетки производство волокон и химической пряжи увеличится в 2,2—2,6 раза, а именно с 31 300 т — в 1965 г., до 70—80 000 т в 1970 г., причем будут выпускаться новые сортименты синтетических волокон типа шерсти, хлопка и шелка.

Продукция пластмасс и синтетических смол увеличится в 2—2,3 раза, а именно с 87 300 т в 1965 г. до 180—200 000 т — в 1970 году. Что касается производства синтетического каучука, следует отметить, что развитие этого последнего произойдет путем обогащения сортиментов необходимых для удовлетворения нужд местного рынка, причем намечается рост в 1,7 раза, а именно с 35 000 т — 1965 г., до 60 000 т в 1970 году. Производство автомобильных шин возрастет с 1 300 000 шт. в 1965 г., до 1 900 000 шт. — в 1970 году. За тот же период продукция красителей увеличится в 1,5 раза, а продукция бумаги в 1,3—1,5 раза.

В течение будущей пятилетки возрастет продукция лаков, красок и чернил, причем будут построены новые мощности и расширится номенклатура сортиментов в фармацевтической промышленности.

Производство алюминия увеличится с 20 000 т в 1965 г., до 75 000 т в 1975 г., т.е. в 3,7 раза. Продукция цветной металлургии возрастет примерно на 45%, благодаря развитию горнорудной промышленности, комплексной переработке концентратов и боксита на новых металлургических заводах, построенных в годы шестилетнего плана, мощности которых будут увеличены, а также путем переработки цветных металлов. В целях высокорентабельного освоения запасов цветных руд, будут приняты меры для снижения потери металлов в процессе эксплуатации. Вместе с тем, улучшится качество продукции руды и концентратов и будут достигнуты более высокие коэффициенты полезного действия добычи, как в обогатительной фазе, так и в фазе металлургической обработки. Нефтепереработывающей промышленности будет придано направление, способствующее обеспечению сырьем химической промышленности на основании современных процессов.

Для развития химической промышленности до предусмотренного для этой отрасли уровня, вместе с другими основными отраслями промышленности, как например, первичная и вторичная энергия, черная и цветная металлургия и машиностроительная промышленность, будут ассигнованы почти 3/4 всех капиталовложений в промышленность, сумма которых за период 1966—1970 гг. достигнет около 144 миллиардов лей. Эта цифра представляет собой рост в полтора раза по сравнению с периодом 1961—1965 гг.

Капиталовложения в промышленность должны будут обеспечить ускоренные темпы развития производства, высококачественное освоение сырья, усовершенствование производства, рост производительности труда, повышение качества продуктов и создание более значительных ресурсов для экспорта.

В предстоящем периоде особое внимание будет уделено повышению экономической эффективности капиталовложений. Для этой цели будут выбираться наилучшие варианты проектов, предусматривающие применение оптимальных размеров мощности, высокопроизводительные технологические процессы и оборудование на уровне передовой техники, наиболее целесообразное размещение и конструктивные решения, которые должны в значительной мере содействовать существенному сокращению сроков строительства.

Одним из основных условий успешного выполнения заданий, предусмотренных планом на 1966—1970 гг., являются быстрое внедрение и освоение наиболее передовой техники.

Химическая промышленность начнет выпускать новые материалы, обладающие высокой технической и качественной характеристикой. В химической промышленности и в нефтепереработке, в промышленности черной металлургии, в электроэнергетической и других отраслях промышленности будет развиваться автоматизация непрерывных производственных процессов.

Научные исследования будут направлены главным образом на дальнейшее усовершенствование производственных процессов, развитие технического процесса во всех отраслях народного хозяйства и высококачественное использование ресурсов страны.

Крайовский химический комбинат

В развитии быстрым темпом румынской химической промышленности значительную роль играет Крайовский Химический Комбинат.

Этот комбинат, в основу которого положено высококачественное использование природного газа — одного из богатейших ресурсов Румынии,—будет выпускать ацетилен, получаемый посредством частичного окисления метана и исполь-

зования остаточных газов, получаемых при процессе окисления, для производства аммиака. Для этой цели были созданы две основные установки — для выпуска ацетилена и аммиака, являющиеся базой двух крупных производственных секторов:

— Органический сектор, с применением ацетилена в качестве сырья, перерабатываемого в уксусный альдегид для производства бутанола (20 000 т/год), октанола (10 000 т/год) и уксусной кислоты (20 000 т/год), а также для последующего использования уксусной кислоты в качестве сырья для производства 50% эмульсии поливинилацетата (20 000 т/год), поливинилового спирта и ацетатов.

— Сектор азотных удобрений, в котором аммиак преобразуется в гранулированный нитрат аммония (300 000 т/год) и мочевину (100 000 т/год). При этом остается значительное количество аммиака, которое будет поставляться в виде раствора сельскому хозяйству.

Производственные мощности цехов соответствуют мировому уровню, в результате применения параллельных производственных линий, с учетом наиболее экономичной производительности основных агрегатов, а также путем интенсивного использования оборудования. Так например, цех разделения воздуха, оснащен несколькими турбокомпрессорами типа К-1500-62-2, каждый из них с номинальной производительностью по воздуху 90 000 мн³/час, с приводом от мощных электрических двигателей, а также блоками для разделения воздуха типа БР-6 и БР-1, причем каждый из них производит кислород 95% чистоты и азот 99,998% чистоты. Кроме того, в цехе установлены 3 колонны для синтеза, высотой в 14 метров, производительностью в 70 000 тонн в год каждая. Основное оборудование установки для выпуска уксусного альдегида — гидратационная колонна — отличается значительным полезным объемом для катализатора, высотой в 10 м.

Расчет производственных линий сектора азотных удобрений произведен с учетом режима непрерывной работы в 365 дней в году. Такой же режим непрерывной работы, с максимальными экстенсивными показателями использования был применен и для ацетиленовой установки и соответственно — для включенных в линию установок, являющихся потребителями ацетилена.

Остановки для произведения необходимого ремонта предусмотрены планом эксплуатации по линиям, на основе ремонтных графиков в зависимости от показателей работы оборудования, что поведет только к изменению суточной производственной мощности.

Координированная работа всех фабрик комбината осуществляется перекрытием графиков работы секции единым координирующим графиком, что ведет к ступенчатой работе. Это обстоятельство предопределяет применение современной автоматизации технологических процессов, допускающей одновременную регулировку рабочих параметров, зависящих от непостоянных величин системы. Одновременная регулировка рабочих параметров по всему комбинату осуществляется с помощью электронной счетно-вычислительной машины.

Что касается производственной технологии, на основании технико-экономического анализа применена схема переработки синтез-газа, а также крекинг-метана с последующей конверсией окиси углерода. Таким образом удалось избежать целый ряд неудобств, причем была достигнута гибкость работы фабрики аммиака при переработке двух основных видов сырья: остаточного газа и метана.

Другим примером технико-экономического анализа для выбора оптимальной технологии является очистка конверсионного газа от двуокиси углерода. В этой связи был выбран метод очистки моноэтаноламином, обладающий преимуществом небольших капиталовложений, невысокой себестоимости процесса и небольшого расхода топлива, причем одновременно производится двуокись углерода, чистота которой (минимум 98,5%) соответствует норме использования в установке для производства мочевины.

Установки Крайовского химического комбината осуществлены на наиболее высоком техническом уровне. Так, например, цех разбавленной азотной кислоты располагает пятью параллельными производственными линиями. Для этих технологических линий является характерной колонна для абсорбции окислов азота, коэффициент полезного действия которой доходит до 98,5—99,0% благодаря интенсификации охлаждения тарелок, осуществляемого как водой, так и содой при —10°С.

На фабрике азотата аммония элементы новой техники представлены операцией выпарки раствора, осуществляемой по двухступенчатой схеме, а также операцией охлаждения гранулей, проводимой в взвеси у основания колонны, благодаря чему исключается барабанная охладительная установка.

Синтез мочевины производится по двухступенчатой схеме: реактор, в котором образуется карбамат аммония, и автоклав, где происходит превращение карбамата в мочевину. В качестве заслуживающих особого внимания установок следует отметить компрессор для двуокиси углерода типа Боксера на 230 ата и высокопроизводительный автоклав для превращения карбамата аммония в мочевину.

На ацетиленовой фабрике, на пиролизном реакторе следует отметить наличие приспособления для равномерного распределения метано-кислородной смеси, изготовленного из огнеупорной стали.

Приведенные данные являются лишь несколькими примерами, иллюстрирующими внедрение новой техники на созданных установках.

При проектировании Крайовского химического комбината размещение производственных цехов осуществлено с учетом строжайшего соблюдения технологического потока. Таким образом было проведено четкое зонирование комбината. Значительный объем установок был размещен на открытых площадках. Особое внимание уделено компактности территории комбината; следует отметить, что общий показатель застроенности участка достигает 60%, — величина весьма редко встречающаяся в практике.

Снабжение услугами производственных цехов с помощью сетей трубопроводов и кабелей, достигающих протяжения в десятки километров, потребовало особого внимания для создания связи с подсобными цехами, а также для кооперирования между энергетическими источниками и фабриками.

Современные концепции, примененные при осуществлении установок, разработке генерального плана и при организации производственного процесса ведут к достижению себестоимости выпускаемой продукции, конкурирующей с ценами международного рынка. Это поведет к высокой экономической эффективности потребительских секторов и создаст потенциальные возможности для экспорта в весьма выгодных условиях для нашего народного хозяйства.

Концепция, проектирование и сооружение Крайовского химического комбината проводились и осуществляются весьма быстрым темпом, благодаря тесному сотрудничеству проектировщиков и конструкторов, а также полноценному использованию возможностей импорта.

Значительная часть оборудования для цехов разделения воздуха, для аммиака, разбавленной азотной кислоты и для гранулированного азотата аммония, а также оборудование для фабрик уксусного альдегида, уксусной кислоты, бутанола и винилацетата была заказана в СССР. Ацетиленовая фабрика была приобретена у фирмы С.Б.А. (Société Belge de l'azote). Фабрика мочевины, сооруженная по способу Стамикарбон, была поставлена фирмой Фридрих Уде, Дортмунд (ГФР). Холодильные установки мощностью в 14,5 Гкал/час были приобретены у фирмы ДИА — химическое оборудование, Берлин. Установки для обработки воды и биологической очистки сточных вод были поставлены фирмой Лурги из Франкфурта (ГФР).

Весьма значительный вклад в отношении концепции и проектирования был внесен проектными институтами Министерства нефтяной и химической промышленности: ИПРОХИМ и ИПРАН. Первый является генеральным проектировщиком, а также координатором всего промышленного комплекса, включающего наряду с химическим комбинатом и другие крупные единицы, в том числе целлюлозную фабрику, ТЭЦ и центральные металлургические мастерские. Второй институт является проектировщиком по специальности для сектора азотных удобрений, включительно установка для раз-

деления воздуха. Энергетические источники, подсобные вспомогательные цеха, объекты общего пользования и все коммуникации были спроектированы в результате сотрудничества этих двух институтов.

Для быстрейшего строительства Крайовского химического комбината работали также отечественные машиностроительные заводы: Вулкан, Гривица Рошие, им. 23 Августа и УМУК, изготовившие и поставившие все необходимое оборудование, за исключением импортного.

IX Научная сессия Политехнического Института им. Георге Георгиу-Деж

Между 28 и 30 мая 1965 г. в Бухаресте были проведены работы IX научной сессии Политехнического Института им. Георге Георгиу-Деж. На этой научной сессии, наряду с педагогическими работниками института, приняли участие многочисленные педагогические кадры других институтов высшего технического образования, работники исследовательских институтов Академии РНР, а также департаментальных исследовательских институтов, специалисты из проектных институтов, из ряда крупных заводов и др. В связи с этим, в представленных на сессии работах были затронуты как основные вопросы исследований, так и вопросы прикладного характера; многие из этих работ отражают плоды сотруднической деятельности между кадрами высшего образования и производством, в целях разрешения на научных основах целого ряда проблем, представляющих интерес для дальнейшего усовершенствования производственных процессов и технического прогресса.

После торжественного открытия научной сессии, работы проводились одновременно в 25 секциях, где было представлено почти 500 сообщений.

Техническая выставка Федеративной Германской Республики

Между 18—30 мая 1965 г. в Бухаресте была организована техническая выставка Федеративной Германской Республики. В течение 13 дней большое числоа германских фирм (434), показали посетителям огромное количество изделий самых разнообразных отраслей промышленности: черная металлургия, цветные металлы, металлические конструкции, судостроение, машиностроение и электротехнические аппараты, автомашины, оснащение и материалы для самолетостроения, установки для ядерной техники, точная механика и оптика, химия и пластмассы, каучук и асбест, фарфор, керамика, стекло, строительные и другие материалы, как на территории главного павильона выставки, площадью в 15000 м², так и на окружающей площадке, занимающей 16000 кв. м. Многие фирмы сами построили на этой площадке ряд павильонов, предназначенных для защиты ряда экспонатов против неблагоприятных атмосферных условий. Таким образом, посетители выставки, главным образом специалисты различных секторов науки и техники, могли ознакомиться с производственными и экспортными возможностями западно-германской промышленности.

Одновременно, для наиболее целесообразного использования личных контактов, предоставленных организацией выставки, был проведен ряд технических конференций по специальности, а также показ фильмов (110), способствовавших дальнейшему освещению ряда технических вопросов по различным специальным областям, возникших в связи с посещением выставки. Кроме того, по случаю открытия выставки и как вступление к серии проведенных конференций, ректор Мюнхенского политехнического института, проф. д-р инж. Метц провел лекцию на тему: Развитие тепловых установок начиная с древнейших времен и до настоящего времени.

Другой, весьма интересной особенностью выставки явилась научно-техническая библиотека, состоявшая более чем из 2000 томов, причем наибольший удельный вес приходился на долю технических трудов. Эта библиотека, дополненная 220 экземплярами важнейших технических журналов, а также 200 периодическими изданиями, публикуемыми различными фирмами, была подарена библиотеке Института Технической Документации.

Весьма широко был представлен химический сектор и сектор пластмасс, благодаря чему заинтересованные лица имели возможность подробно ознакмиться с западно-германской промышленностью лаков (сырье, синтетические смолы, вспомогатестные продукты); клеев, адгезивов и связующих средств; пигментов и люминесцентных красителей, растворителей; редких и благородных металлов, а также их соединений; минеральных красителей и пигментов, сажи; вспомогательных продуктов для минеральных масел, продуктов для химической обработки металлических поверхностей; органического сырья и промежуточных продуктов; фармацевтических продуктов; сырья и вспомогательных продуктов для выпуска пластмасс; сырья и вспомогательных продуктов для обработки пластмасс; химичеких средств для защиты растений, силиконов, вспомогательных продуктов для текстильной, бумажной и полиграфической промышленности; продуктов из воска, стеарина и жирных веществ, сырья для детергентов, продуктов для подготовки воды и др. В сферу деятельности ряда участвовавших на выставке фирм входят также вопросы, связанные с разработкой химических методов и с технологией применяемых способов; проектирование и конструирование химических установок, обработка пластмасс и др. Ряд макетов установок и технологических линий наглядно отразил достижения западно-германской техники в химическом секторе (впрочем, это касается в равной мере и других промышленных секторов).

Кроме того, заслуживают внимания экспонаты оптической и электронной аналитической аппаратуры, лабораторный инструментарий, измерительные и регулировочные приборы.

Доводим до сведения наших читателей, интересующихся новейшими достижениями румынской химической промышленности, что соответствующие проблемы будут освещены начиная со следующего месяца в нашей новой документальной публикации на английском языке (выходящей в свет каждые два месяца), издаваемой Документационным Центром Нефтяной и Химической Промышленности, Бульв. Бэлческу, 16, Бухарест — Румыния.

NOILE PERSPECTIVE DE DEZVOLTARE A INDUSTRIEI CHIMICE ÎN PERIOADA 1966—1970

Proiectul de Directive adoptat de Plenara Comitetului Central al Partidului Muncitoresc Român cu privire la dezvoltarea economiei naționale în perioada 1966—1970 deschide noi perspective de dezvoltare industriei chimice din țara noastră.

În anii planului șesenal, care se încheie la sfîrșitul acestui an, industria chimică a cunoscut ritmul mediu anual de creștere cel mai ridicat în comparație cu celelalte ramuri ale industriei mijloacelor de producție, și anume 24%, urmată de industria energiei electrice și termice cu 21%, de industria construcțiilor de mașini cu peste 17% și de industria siderurgică cu 14%.

În anul 1965, producția globală industrială a țării este de 2,24 ori mai mare decît în anul 1959, înregistrînd un ritm mediu anual de creștere de 14,4% față de 13% cît era prevăzut în Directivele Congresului al III-lea al Partidului Muncitoresc Român. În acest an volumul producției industriale este de 9,5 ori mai mare decît în 1938.

Realizări importante s-au înregistrat și în industria ușoară, a cărei producție a crescut în această perioadă de 2,1 ori, și în industria alimentară, care realizează în 1965 o producție cu 75% mai mare decît în 1959.

Procesul de diversificare a ramurilor și subramurilor industriale s-a accentuat, s-a lărgit și varietatea produselor a devenit mai complexă, a sporit capacitatea industriei noastre de a valorifica la nivel superior resursele naturale ale țării.

În această perioadă a crescut rolul industriei ca ramură conducătoare a economiei.

În perioada 1960—1965 s-a realizat un volum de investiții de peste 193 miliarde lei, cu circa 13 miliarde lei mai mult decît s-a prevăzut în Directive, asigurîndu-se dezvoltarea bazei tehnico-materiale a economiei noastre. Fondurile fixe au crescut în acești șase ani în sectorul socialist cu peste 60%. S-au construit noi combinate și complexe industriale, s-a dezvoltat și reutilat o mare parte din întreprinderi, lărgindu-se capacitatea lor de producție. Realizate la nivelul tehnicii înaintate, noile obiective permit obținerea de produse de calitate superioară, o înaltă productivitate a muncii, reducerea prețului de cost.

Ca urmare a promovării progresului tehnic și a perfecționării organizării întreprinderilor, în industrie se obține în acest an o productivitate a muncii cu circa 63% mai mare față de 1959, ceea ce reprezintă un ritm mediu anual de 8,5%, iar prețul de cost se reduce cu peste 18%, înfăptuindu-se astfel prevederile Directivelor la acești indicatori.

Realizările obținute în dezvoltarea întregii economii se oglindesc în creșterea an de an a venitului național, care în 1965 sporește cu aproape 65% față de anul 1959.

În prezent, România înfățișează tabloul unei țări în plin avînt, cu o economie socialistă multilateral dezvoltată, în care industria cunoaște un proces continuu de perfecționare și adaptare la cerințele progresului tehnic contemporan, iar agricultura socialistă pune în valoare tot mai larg marile ei rezerve.

Realizările de pînă acum constituie o temelie puternică pentru înfăptuirea de noi obiective importante, concretizate în planul cincinal de dezvoltare a economiei naționale pe perioada 1966—1970.

Planul economic pe viitorii cinci ani are următoarele sarcini de bază:

1. Continuarea neabătută a industrializării socialiste a țării și, în cadrul acesteia, dezvoltarea cu prioritate a producției mijloacelor de producție, concomitent cu creșterea și perfecționarea continuă a producției bunurilor de consum ; lărgirea bazei de materii prime a industriei, prin atragerea în circuitul economic a noi resurse ; îmbunătățirea continuă a repartizării forțelor de producție pe teritoriul țării.

2. Mobilizarea susținută a rezervelor și posibilităților existente în agricultură prin accentuarea eforturilor de înzestrare tehnico-materială, consolidarea și extinderea rezultatelor pozitive obținute în dezvoltarea gospodăriilor agricole de stat și a cooperativelor agricole de producție, în scopul creșterii producției agricole vegetale și animale.

3. Îmbunătățirea calității produselor, ridicarea caracteristicilor tehnice și economice ale acestora, prin perfecționarea proceselor tehnologice.

4. Promovarea progresului tehnic în toate domeniile de activitate, extinderea mecanizării şi automatizării, înzestrarea economiei cu instalaţii la nivelul tehnicii moderne, în vederea ridicării productivităţii muncii şi reducerii în continuare a cheltuielilor de producţie.

5. Creşterea bazei tehnico-materiale a ştiinţei, dezvoltarea cercetărilor ştiinţifice fundamentale şi aplicative corespunzător nevoilor economiei naţionale.

6. Dezvoltarea învăţămîntului pentru formarea şi perfecţionarea cadrelor de specialişti, ridicarea nivelului de pregătire profesională a muncitorilor şi cadrelor tehnice.

7. Ridicarea în continuare a bunăstării materiale şi culturale a populaţiei prin creşterea veniturilor, îmbunătăţirea aprovizionării cu mărfuri şi sporirea volumului serviciilor, mai buna satisfacere a condiţiilor de locuit, dezvoltarea aşezămintelor de cultură, intensificarea măsurilor de ocrotire a sănătăţii şi prevederilor sociale.

În lumina acestor sarcini de bază, pe ansamblul industriei valoarea producţiei globale va fi în anul 1970 cu circa 65% mai mare decît în 1965, corespunzînd unui ritm mediu de creştere anual de 10,5%. Producţia mijloacelor de producţie va spori cu circa 70%, iar producţia bunurilor de consum cu circa 60%. Va creşte cu precădere producţia industriei mijloacelor de producţie şi, în cadrul acesteia, cu prioritate producţia în ramurile care asigură promovarea progresului tehnic şi dezvoltarea proporţională şi echilibrată a întregii economii naţionale. Producţia globală a industriei chimice va creşte de circa 2,3 ori în 1970 faţă de 1965, cu un ritm mediu anual de circa 18,5%.

Dezvoltarea industriei chimice va fi orientată în principal spre valorificarea cît mai complexă a resurselor naturale ale ţării, accentul fiind pus pe chimizarea gazului metan şi a produselor petroliere ; se va dezvolta în mod corespunzător industria produselor de bază ale chimiei anorganice. În 1970, în comparaţie cu 1965, se vor produce de 3,8 ori mai multe îngrăşăminte, nivelul producţiei anuale urmînd să crească de la 340 000 t îngrăşăminte (100%) în 1965 la 1 300 000 t îngrăşăminte (100%) în anul 1970. În cursul următorului plan cincinal se va produce un sortiment larg de produse chimice pentru combaterea dăunătorilor, precum şi cantităţi sporite de biostimulatori şi medicamente pentru uz veterinar.

Producţia de fibre şi fire chimice va spori în cincinalul următor de 2,2—2,6 ori, de la 31 300 t în anul 1965 la 70 000—80 000 t în anul 1970, urmînd să se realizeze sortimente noi de fibre sintetice de tipul lînă, bumbac şi mătase.

Producţia de materiale plastice şi răşini sintetice va creşte de 2—2,3 ori, de la 87 300 t în anul 1965 la 180 000—200 000 t în anul 1970. În ceea ce priveşte producţia de cauciuc sintetic aceasta se va dezvolta prin îmbogăţirea sortimentelor necesare consumului intern, crescînd de 1,7 ori, de la 35 000 t în anul 1965 la 60 000 t în anul 1970. Producţia de anvelope va spori de la 1 300 000 buc. în anul 1965 la 1 900 000 buc. în anul 1970. Producţia de coloranţi va spori în aceeaşi perioadă de 1,5 ori, iar cea de hîrtie de 1,3—1,5 ori.

În cursul cincinalului care urmează va spori producţia de lacuri, vopsele şi cerneluri, se vor construi noi capacităţi şi se va lărgi gama de sortimente în producţia de medicamente.

Producţia în ramura metalurgiei neferoase va creşte cu circa 45% prin dezvoltarea producţiei miniere, prin valorificarea complexă a concentratelor şi a bauxitei în noile uzine metalurgice construite în anii şesenalului, ale căror capacităţi vor fi dezvoltate, precum şi prin prelucrarea metalelor neferoase.

Producţia de aluminiu va creşte de la 20 000 t în anul 1965 la 75 000 t în anul 1975, adică de 3,7 ori. În vederea valorificării superioare a rezervelor de minereuri neferoase se vor lua măsuri pentru reducerea pierderilor de metale în cursul exploatării ; se va îmbunătăţi calitatea producţiei de minereuri şi de concentrate şi se vor realiza randamente îmbunătăţite de extracţie atît în faza de preparare cît şi în cea metalurgică.

Industria de prelucrare a ţiţeiului va fi orientată spre asigurarea cu materie primă a industriei chimice pe baza procedeelor înaintate.

Pentru dezvoltarea industriei chimice la nivelul prevăzut acestei ramuri, împreună cu celelalte ramuri de bază ale industriei, ca energia primară şi secundară, metalurgia feroasă şi neferoasă şi industria construcţiilor de maşini, se vor aloca circa 3/4 din totalul investiţiilor din industrie, care vor atinge în perioada 1966—1970 circa 144 miliarde lei, valoare care reprezintă o creştere de 1,5 ori faţă de perioada 1961—1965.

Investiţiile în industrie vor trebui să asigure dezvoltarea în ritm susţinut a producţiei, valorificarea superioară a materiilor prime, perfecţionarea producţiei, creşterea productivităţii muncii, ridicarea calităţii produselor şi crearea de resurse sporite pentru export.

O atenţie deosebită se va acorda în continuare creşterii eficienţei economice a investiţiilor, fiind alese cele mai bune variante de proiect care să prevadă adaptarea de capacităţi de mărime optimă, procese tehnologice şi utilaje de înaltă productivitate la nivelul tehnicii avansate, cele mai judicioase amplasamente şi soluţii constructive menite să contribuie la scurtarea substanţială a duratei de execuţie a construcţiilor.

O condiţie principală pentru îndeplinirea cu succes a sarcinilor prevăzute în planul pe anii 1966—1970 constă din promovarea şi extinderea în ritm accelerat a tehnicii celei mai înaintate.

În mod deosebit, în anii care urmează se va urmări creşterea gradului de complexitate a calităţii şi tehnicităţii produselor, îmbunătăţindu-se continuu gradul de prelucrare a materiilor prime. Industria chimică va produce noi materiale cu caracteristici tehnice şi calitative superioare. Se va extinde mecanizarea atît în industrie cît şi în munca administrativă şi se va începe introducerea mecanizării complexe în activitatea de conducere a unităţilor economice, la elaborarea lucrărilor de proiectare etc., urmărindu-se totodată raţionalizarea şi simplificarea lucrărilor administrative. Se va dezvolta automatizarea proceselor continue de producţie în industria chimică şi de prelucrare a ţiţeiului, în industria siderurgică, în industria energiei electrice etc.

Se va intensifica şi se va ridica nivelul cercetărilor ştiinţifice prin îmbinarea armonioasă a cercetărilor fundamentale cu cele aplicative, prin strîngerea continuă a legăturii ştiinţei cu practica construcţiei socialiste şi prin sporirea aportului ştiinţei în rezolvarea obiectivelor planului economic.

Direcţiile principale ale cercetărilor ştiinţifice vor fi axate pe perfecţionarea continuă a proceselor de producţie, promovarea progresului tehnic în toate ramurile economiei naţionale şi valorificarea superioară a resurselor ţării.

În cursul planului cincinal se va acorda în continuare o atenţie deosebită creşterii în ritm susţinut a productivităţii muncii, condiţie de bază a ridicării nivelului de trai al oamenilor muncii.

În perioada 1966—1970 productivitatea muncii pe un salariat va creşte pe ansamblul industriei cu circa 40%, iar preţul de cost al producţiei în aceeaşi perioadă se va reduce în industria republicană cu circa 10%.

Toate aceste măsuri vor crea condiţii pentru creşterea venitului naţional cu un ritm mediu anual de circa 7%. Salariul real urmează să crească în 1970 cu 20—25% faţă de nivelul anului 1965, ceea ce reprezintă un spor absolut al puterii de cumpărare mai mare decît cel realizat pînă în perioada precedentă de 5 ani.

Înfăptuirea prevederilor planului cincinal de dezvoltare a economiei naţionale pe perioada 1966—1970 va însemna un nou şi important pas înainte în dezvoltarea industriei chimice, în creşterea puterii economice a ţării, în ridicarea bunăstării materiale şi culturale a poporului român. Oamenii muncii din industria chimică, alături de întregul popor, salută cu entuziasm proiectul de Directive adoptat de Comitetul Central al Partidului Muncitoresc Român şi îşi iau angajamentul să muncească cu abnegaţie şi devotament pentru îndeplinirea măreţelor obiective prevăzute în noul plan cincinal, punîndu-şi întreaga energie şi putere de creaţie în slujba înfloririi şi prosperităţii României socialiste.

C. Sava

Activitatea de cercetare în cadrul Combinatului chimic-Borzești

Combinatul chimic-Borzești este una dintre cele mai mari și mai moderne unități ale industriei noastre chimice, care, alături de celelalte sectoare ale economiei naționale, înregistrează o dezvoltare impetuoasă.

Primele secții au început să producă în august 1960; în anii care au urmat au fost puse în funcțiune o serie de alte instalații, etapa actuală de dezvoltare fiind practic încheiată în a doua jumătate a anului 1964.

În prezent producem, în mari cantități, o gamă largă de produse, dintre care mai importante sînt: clor, hidroxid de sodiu, acid clorhidric, policlorură de vinil (suspensie și emulsie), insecticide, fungicide, clorură de aluminiu, clorură de calciu, tricloretilenă, clorură de metilen, monoclorbenzen, alcooli grași. Tehnologiile și utilajele folosite în combinatul nostru sînt, prin grija partidului și guvernului, la nivelul tehnicii mondiale, permițînd obținerea de produse ieftine, de calitate superioară și prin urmare realizarea unei eficiențe economice ridicate.

★

Dezvoltarea vertiginoasă a industriei chimice, înregistrată în ultimele două decenii, a imprimat acesteia caracterele de dinamism și de flexibilitate, caractere mai pronunțate decît în cazul altor ramuri industriale. De aceea, introducerea pe scară largă a tehnicii noi în întreprinderea noastră s-a impus ca unul dintre principalele obiective cu caracter permanent; realizarea acestui deziderat este strîns legată de activitatea de cercetare.

Este de la sine înțeles că activitatea de cercetare a fost orientată în direcția unei eficiențe economice cît mai ridicate și, în consecință, obiectivele urmărite pot fi grupate după cum urmează:

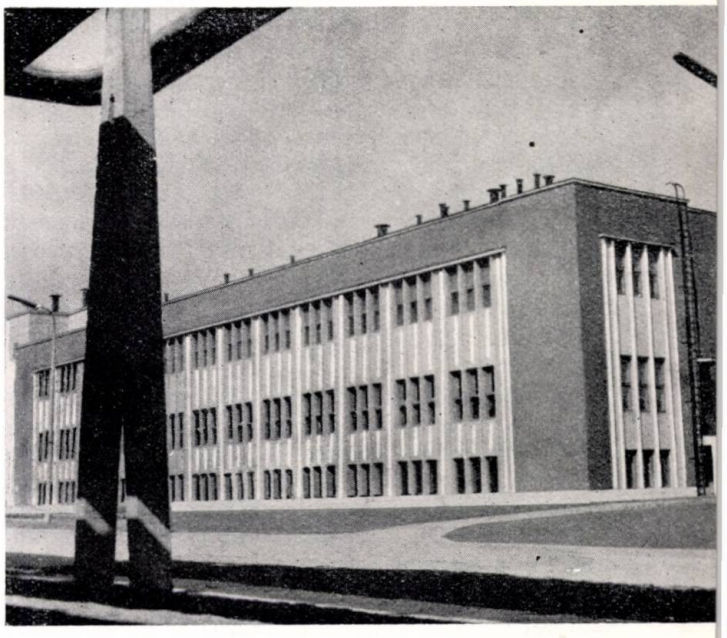
— realizarea de produse noi;
— perfecționarea proceselor tehnologice;
— ridicarea calității produselor;
— elaborarea de metode analitice noi, mai precise și mai rapide;
— valorificarea superioară a deșeurilor și a subproduselor.

Realizarea acestor obiective este baza activității pe linie de cercetare a combinatului nostru, activitate care a început o dată cu punerea în funcțiune a primelor secții. În primul an, în cadrul laboratorului de cercetări activa un număr redus de ingineri și tehnicieni, dar, pe măsură ce noi secții au fost date în exploatare, sfera de activitate a cercetării s-a lărgit. În 1961 a fost înființat un serviciu de cercetări, instalat într-un laborator modern, bine amenajat, dotat cu aparatura și instalațiile necesare pentru desfășurarea unei activități intense.

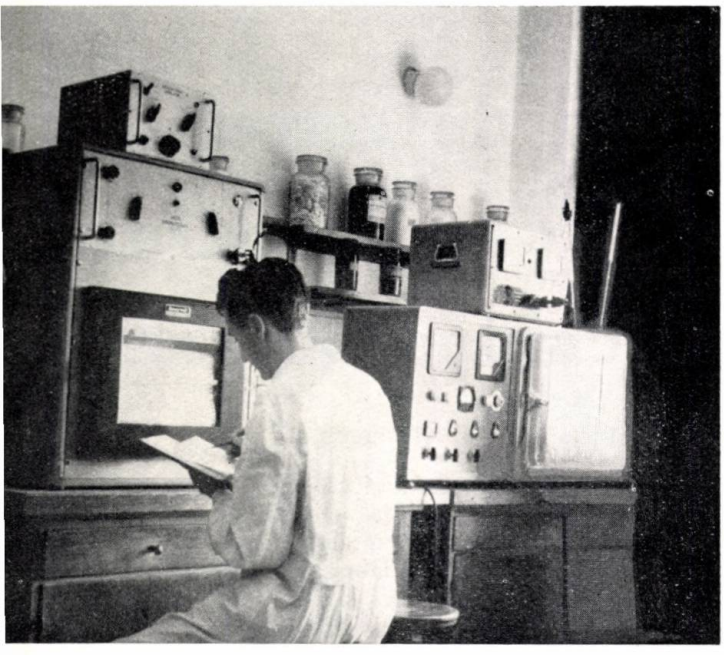
O importanță deosebită a fost acordată organizării activității de cercetare, pentru a se realiza o corespondență cît mai bună cu profilul combinatului nostru. Astfel, au luat ființă următoarele sectoare: tehnologie anorganică, tehnologie organică și chimie analitică, la care s-au adăugat, în 1962, secția-pilot, și la sfîrșitul anului 1964 laboratorul de control agrobiologic.

Deoarece existența unui puternic sector analitic este absolut necesară în cadrul activității de cercetare, încadrarea acestuia cu personal specializat * și dotarea cu aparatură modernă au constituit una

* Specializarea în metode moderne de analiză a personalului nostru de cercetare a fost posibilă cu sprijinul Centrului de cercetări chimice organice al Academiei R.P.R., al Institutului de cercetări chimice — ICECHIM și al Institutului de cercetări chimico-farmaceutice — ICCF, cărora le mulțumim și pe această cale.



Laboratorul de cercetări de la Combinatul chimic — Borzești.



Instalația pentru determinări cromatografice în fază gazoasă.

dintre preocupările cele mai importante, în faza inițială. În prezent, sectorul analitic este dotat cu un spectrofotometru în IR, cu cromatografe gaz-vapori, polarografe ș.a., fiind astfel posibilă o interpretare precisă și rapidă a rezultatelor cercetărilor pe linie de sinteză și de îmbunătățire a tehnologiilor și deci o productivitate ridicată în munca de cercetare. La buna desfășurare a activității contribuie, de asemenea, atelierul de sticlărie, precum și atelierul mecanic al serviciului de cercetări.

Biblioteca tehnică a combinatului posedă circa 9 000 de titluri de cărți, printre care tratatele și enciclopediile de bază necesare cercetărilor chimice, și este abonată la 333 de periodice, dintre care 181 periodice străine, asigurînd astfel condițiile optime pentru o documentare eficientă.

Cea mai dificilă problemă care a trebuit să fie rezolvată la organizarea activității de cercetare a fost aceea a cadrelor; s-a adoptat singura soluție realistă, și anume formarea de cercetători din rîndul inginerilor din producție. Pe măsură ce noile instalații intră în regim normal de exploatare și conducerea lor poate fi încredințată maiștrilor, prin regruparea secțiilor productive în sectoare de producție mărite, conduse de un număr redus de ingineri, a apărut posibilitatea de a recruta noi cadre pentru sectorul de cercetare.

În activitatea de cercetare dusă în cadrul combinatului nostru au fost utilizate diferite metode, specifice condițiilor concrete de lucru. Toate aceste metode au avut însă la bază concepția că fiecare inginer, chimist sau tehnician poate fi antrenat — sub o formă sau alta — în munca de cercetare; cu alte cuvinte, activitatea de cercetare nu este limitată numai la serviciul de cercetări, fiind accesibilă tuturor cadrelor cu pregătire tehnică din combinatul nostru. Considerăm că activitatea personalului tehnic din producție poate și trebuie să fie dirijată, cea mai mare parte a timpului, în direcția îmbunătățirii tehnologiei, a studierii căilor de ridicare a productivității instalațiilor și de reducere a prețului de cost; în această activitate, atunci cînd este necesar, se stabilește o strînsă colaborare cu serviciul de cercetări. În acest scop s-au creat condiții pentru a spori rolul și răspunderea maistrului în producție; astfel, preocuparea pentru munca de concepție a inginerilor din secții s-a accentuat, fără a prejudicia cu nimic desfășurarea normală a procesului de producție. Această orientare a dat rezultate practice substanțiale, și în continuare citățm doar două exemple:

1) elaborarea tehnologiei pentru valorificarea acidului clorhidric rezidual rezultat la clorurări organice, prin fabricarea clorurii de calciu, produs solicitat la export, realizîndu-se economii anuale de circa 8 mil. lei;

2) mărirea (triplarea) capacității de producție a instalațiilor pentru fabricarea diclordifeniltricloretanului și a hexaclorciclohexanului, mărire concepută și proiectată exclusiv în cadrul combinatului nostru și prin care au crescut considerabil cantitățile de insecticide puse la dispoziția agriculturii noastre și pentru export și s-a obținut o scădere a prețului de cost al acestor produse.

La stabilirea temelor de cercetare și în efectuarea lucrărilor s-a urmărit în mod permanent efectul economic, care se realizează prin îmbunătățirea calității produselor și prin reducerea prețului lor de cost. În continuare, se prezintă cîteva dintre lucrările de cercetare încheiate în ultima perioadă și eficiența economică urmărită.

Astfel, este în curs experimentarea la scară industrială a unui tip de caolin mai ieftin, la fabricarea clorurii de aluminiu, pe baza lucrărilor de laborator efectuate în prealabil. Calculele arată că economiile ce se vor realiza se cifrează la cel puțin 3,5 mil. lei anual; pe această cale se va obține o importantă reducere a prețului de cost.

Tot în legătură cu secția clorură de aluminiu menționăm că cercetările de laborator au demonstrat posibilitatea utilizării brichetelor calcinate, care rezultă în cantități de ordinul miilor de tone, la condiționarea insecticidelor; pe lîngă economiile rezultate prin înlocuirea unei cantități echivalente de talc, apreciate la peste 300 000 lei anual, se anulează și cheltuielile legate de transportul și depozitarea brichetelor.

La procesul de polimerizare în emulsie a clorurii de vinil, lucrările de laborator efectuate recent au arătat că, în anumite condiții, este posibilă scăderea procentului de emulgator; în prezent se efectuează experimentări la scară industrială. Astfel se vor putea realiza economii anuale de cel puțin 3 mil. lei și economii mportante de valută (emulgatorul respectiv se procură din import).

Tot în direcția înlocuirii unor materii prime deficitare s-a reușit înlocuirea a două treimi din crezolii (importați) folosiți la fabricarea tricrezilfosfatului cu materii prime indigene; experimentările beneficiarului au dat rezultate bune, pe baza cărora se va trece la aplicarea în producție.

La începutul acestui an s-au terminat lucrările de cercetare în fază de laborator și de pilot în legă-

tură cu obținerea de produse parafinoase clorurate, care se experimentează ca înlocuitori ai colofoniului la încleierea hîrtiei.

A fost elaborată la scară de laborator și verificată într-o instalație-pilot tehnologia obținerii de diclordifeniltricloretan îmbogățit cu un conținut de minimum 80% izomer *pp'* și cu un punct de solidificare de cel puțin 92°C.

O preocupare importantă a cercetării în combinatul nostru o constituie ajutorul dat secțiilor cu prilejul unor situații neprevăzute, care cer o rezolvare rapidă. Astfel, un colectiv al serviciului de cercetări a realizat, în perioada decembrie 1964 — ianuarie 1965, pe baza unor lucrări de amploare, parametrii necesari proiectării unei instalații suplimentare la secția acetilenă-cracare, instalație care va permite o mărire importantă a producției de acetilenă (și deci de policlorură de vinil).

Îmbunătățirea metodelor de analiză și elaborarea de noi metode, mai precise și mai rapide, constituie mijloace eficiente de îmbunătățire a proceselor tehnologice și a calității produselor. Astfel, a fost introdusă într-un mare număr de secții analiza cromatografică gaz-vapori, elaborîndu-se metodele necesare; de asemenea au fost elaborate metode de analiză originale pentru clorura etilmercurică și pentru acidul rezidual rezultat la fabricarea diclordifeniltricloretanului.

Combinatul chimic-Borzești este cea mai mare unitate producătoare de produse fitofarmaceutice din țara noastră; îmbunătățirea calității acestor produse, precum și realizarea de noi sortimente, mai eficiente din punct de vedere economic și biologic, constituie un obiectiv important al activității de cercetare. În această direcție, se află în fază de experimentare finală în cadrul institutelor de cercetări ale Consiliului Superior al Agriculturii un produs mixt, insectofungicid, realizat la Combinatul chimic-Borzești, pentru tratarea simultană a semințelor contra insectelor dăunătoare și împotriva mălurii; aplicarea în agricultură a acestui nou produs va contribui la ridicarea eficienței economice în combaterea dăunătorilor cu substanțe chimice.

Într-un stadiu avansat se află și experimentarea unui nou fungicid antimăluric a cărui fabricare prezintă o serie de avantaje și care a dat rezultate bune în probele de acțiune biologică.

Pe linia introducerii de produse noi mai putem aminti realizarea unui fungicid activ împotriva mălurii pitice (boală criptogamică față de care fungicidele organo-mercurice sînt ineficace) și a pulberii umectabile pe bază de lindan, conținînd pînă la 80% substanță activă, ambele produse fiind în experimentare la stațiunile experimentale care aparțin Institutului central de cercetări agricole, cu care s-a creat o colaborare permanentă.

Pentru anul în curs sînt prevăzute lucrări de cercetare în probleme, ca: îmbunătățirea parametrilor la electroliza cu diafragmă, obținerea de noi sortimente de policlorură de vinil, înlocuirea alcoolului etilic cu acetaldehidă la fabricarea cloralului, protecția contra coroziunii ș.a.

Colaborarea cu specialiștii din institutele Academiei R.P.R. și din învățămîntul superior este o altă

Aparat pentru determinări spectrofotometrice.

formă, deosebit de eficientă, pentru rezolvarea unor probleme complexe, legate de introducerea tehnicii noi. Vom aminti numai lucrările, care se desfășoară în prezent, la instalația-pilot pentru obținerea glicerinei sintetice, pe baza unui procedeu elaborat de Centrul de cercetări chimice organice al Academiei R.P.R. și la instalația-pilot pentru obținerea cauciucului de tip poliuretanic, realizat de un colectiv al Institutului politehnic din Iași; lucrările la acest ultim pilot sînt în fază finală, cu rezultate bune.

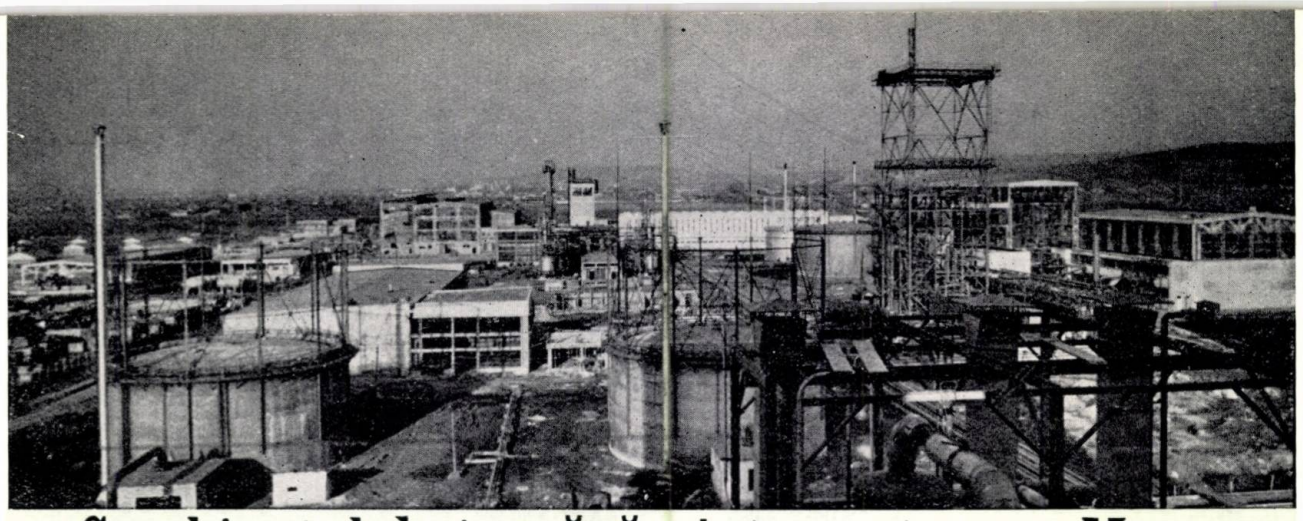
În cursul acestui an se desfășoară, în colaborare cu Institutul de igienă și protecția muncii al Ministerului Sănătății și Prevederilor Sociale, lucrări asupra posibilităților de prevenire a apariției rezistenței insectelor dăunătoare față de insecticide.

★

În anii care urmează combinatul nostru va avea de rezolvat probleme de complexitate crescîndă, pentru a asigura o producție sporită, de o calitate care să satisfacă în permanență exigențele din ce în ce mai ridicate ale consumatorilor interni și externi, și la un preț de cost cît mai redus.

Prin urmare, activitatea de cercetare va trebui să se amplifice în continuare; de aceea se vor dezvolta cercetările în legătură cu materialele plastice, produsele fitofarmaceutice, în domeniul electrochimiei și coroziunii și al produselor clorosodice.

Colectivul combinatului este hotărît să continue introducerea tehnicii noi, a realizărilor științei contemporane în producție; activitatea de cercetare desfășurată pînă acum constituie premisa îndeplinirii acestor obiective importante.



Combinatul de îngrăşăminte azotoase—Mureş

Combinatul de îngrăşăminte azotoase — Mureş este amplasat lîngă oraşul Tg. Mureş şi va acoperi parţial necesarul de îngrăşăminte cu azot din Transilvania.

Materia primă utilizată pentru fabricarea amoniacului este gazul metan de joasă presiune provenit de la exploatările din Transilvania. Amoniacul este transformat în acid azotic, azotat de amoniu şi apă amoniacală.

Construcţia combinatului se va realiza în mai multe etape de dezvoltare. Capacităţile de producţie prevăzute în etapa I, care vor intra în funcţiune în cursul acestui an, sînt următoarele:

- 90 000 t/an amoniac anhidru;
- 120 000 t/an acid azotic diluat (exprimat în 100%);
- 150 000 t/an azotat de amoniu 34% M;
- 40 000 t/an apă amoniacală (25% NH_3);
- circa 14 500 t/an amoniac anhidru (marfă).

Gazele de sinteză pentru fabricarea amoniacului se obţin prin conversia oxidativă a metanului sub presiunea de 16 atm fără catalizator, urmată de conversia catalitică a oxidului de carbon, la temperatura de 400—450°C. Gazul brut de sinteză obţinut se purifică de bioxid de carbon prin spălare sub presiunea de 14 atm cu apă, şi apoi cu apă amoniacală 5%. Pentru o îndepărtare completă a bioxidului de carbon se face o spălare finală cu hidroxid de sodiu. Îndepărtarea oxidului de carbon, a metanului rezidual şi a argonului se face prin spălare cu azot lichid.

Gazele de sinteză intră la precataliză la 12 atm, unde se elimină urmele de oxigen şi oxid de carbon. Amestecul pur de hidrogen şi azot este comprimat la 325 atm şi trimis la sinteză, care se realizează după procedeul Fauser-Montecatini. Căldura de reacţie este recuperată în coloana de sinteză şi se obţine abur de 16 atm. Recircularea gazului de sinteză se face cu turbocirculator. Amoniacul lichid produs este depozitat în rezervoare sferice de presiune medie, cu răcire.

Pentru a fabrica oxigenul necesar conversiei metanului şi azotul necesar spălării oxidului de carbon, în cadrul combinatului este prevăzută o instalaţie de separare a aerului, cu două agregate de tip Linde-Frenkel de joasă presiune.

Acidul azotic se obţine prin oxidarea catalitică a amoniacului la presiune atmosferică în aparate de contact cu site de platină-rodiu. Oxizii de azot obţinuţi sînt comprimaţi în compresoare centrifugale la presiunea de 3,5 atm, oxidaţi cu aer şi introduşi în coloana de absorbţie prevăzută cu talere cu strat spumant. Oxizii de azot reziduali sînt îndepărtaţi printr-o duză de difuziune.

Azotatul de amoniu se fabrică prin neutralizarea acidului azotic cu amoniac gazos, la presiunea de 1,2 atm, cu recuperarea parţială a căldurii de reacţie. Soluţia obţinută se concentrează în vid la 82 şi 98,5%, după care topitura obţinută este granulată în turnuri. Granulele sînt răcite la baza turnului în pat fluidizat şi sînt trimise la ambalare în saci, depozitare şi expediţie.

În afara instalaţiilor din fluxul tehnologic principal, pe platforma uzinei sînt prevăzute toate obiectele-anexă şi auxiliare necesare funcţionării combinatului, de exemplu, laborator central, atelier mecanic de întreţinere, centrală de termoficare, staţie de tratare şi răcire a apei, tratarea apelor reziduale, depozite, magazii etc.

În cadrul planului general s-a făcut o grupare a clădirilor în următoarele zone: zona preuzinală, zona de producţie, zona obiectelor auxiliare, zona depozitelor. Pozarea reţelelor de conducte s-a făcut la nivelul solului. Fasciculul principal de conducte străbate longitudinal combinatul şi are ramificaţii la instalaţiile aşezate pe ambele părţi. Indicele de ocupare a terenului este de 45%.

Construcţiile sînt realizate prin metode moderne, în majoritate din prefabricate, finisări din materiale plastice etc. Instalaţiile în aer liber sînt realizate pe schelete metalice. Expedierea produselor se realizează aproape în întregime pe calea ferată.

Realizarea Combinatului de îngrăşăminte azotoase—Mureş la nivelul tehnicii mondiale şi intrarea sa în producţie în cursul acestui an vor aduce o creştere mare a producţiei de îngrăşăminte cu azot în R.P.R.

Gh. Manea

AUTOMATIZAREA PROCESULUI DE ABSORBȚIE A ACIDULUI CLORHIDRIC*

Acidul clorhidric soluție se obține prin absorbția acidului clorhidric gazos în apă. Acidul clorhidric gazos provine atît din sinteza directă a $H_2 + Cl_2$ cît, mai ales, apare ca produs secundar la clorurările organice (reacțiile de substituție).

Instalațiile industriale sînt simple: se compun dintr-o coloană de absorbție prevăzută cu umplutură și, uneori, un răcitor montat pe linia de ieșire a acidului clorhidric soluție din coloană.

Ca schemă tehnologică absorbția acidului clorhidric are loc într-o singură coloană de absorbție (fig. 1) sau în două coloane (fig. 2). Cea de-a doua coloană (scruber) reține urmele de acid clorhidric neabsorbite în prima coloană; debitul apei de stropire a scruberului este mai mare decît cel necesar teoretic, de aceea concentrația soluției de acid clorhidric din scruber este mică ($\simeq 5\%$), și acest acid se îndepărtează la canal, ori se recirculă parțial în coloana *1* din figura 3.

După felul de evacuare a căldurii de absorbție, se deosebesc două variante tehnologice (fig. 1 și fig. 4).

În schema din figura 1 căldura rezultată în urma absorbției se elimină sub forma căldurii de vaporizare a apei introduse în exces în coloană. Mărind sau micșorînd debitul apei de absorbție se variază distribuția temperaturilor în coloană, randamentul coloanei și concentrația soluției de acid clorhidric. Randamentul coloanei crește la adăugarea apei în coloană, dar în aceeași măsură scade concentrația soluției de HCl. La alegerea debitului apei de stropire determinantă este concentrația soluției de acid clorhidric (obișnuit 30—32%); pierderile de acid clorhidric pe la partea superioară a coloanei sînt în funcție de temperatură (tabela 1).

Îndepărtarea căldurii de reacție, fără diluarea soluției de acid clorhidric, și cu un randament bun al absorbției se poate realiza fie conform schemei din figura 4 — prin recircularea unei cantități de acid clorhidric concentrat rece —, fie — conform schemei din figura 5 — prin răcirea intermediară a soluției de acid clorhidric din coloana de absorbție.

* Lucrarea a fost executată în cadrul Combinatului chimic — Borzești.

Tabela 1

CORESPONDENȚE DINTRE PIERDERILE DE HCl ȘI TEMPERATURA CAPULUI COLOANEI DE ABSORBȚIE

Temperatura capului coloanei, °C	Pierderi HCl, %
102,0	0,1
103,5	1,0
104,0	1,1
105,5	3,8
106,5	6,6
107,7	10,4
109,0	16,0

O instalație completă de absorbție a acidului clorhidric caracterizată printr-o bună eficacitate este prezentată în figura 6. Aici recircularea parțială a soluției diluate sau concentrate de acid clorhidric, paralel cu răcirea coloanelor, mărește densitatea de stropire (la coloanele de umplutură), îmbunătățind randamentul coloanei.

Din prezentarea succintă a acestor variante tehnologice reiese clar sarcina automatizării procesului de

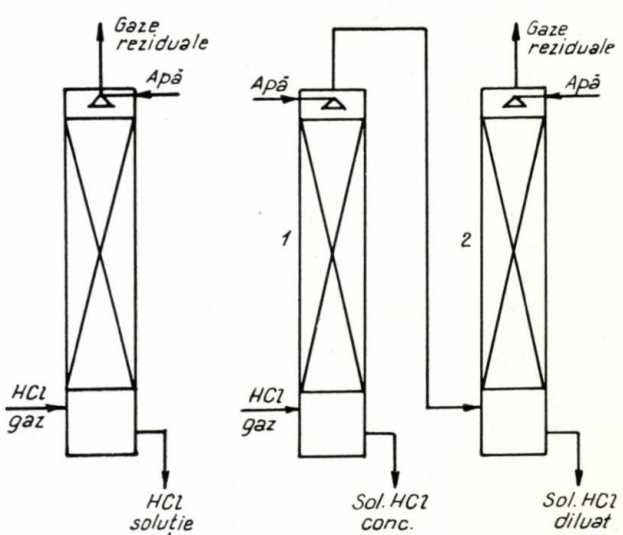


Fig. 1. Absorbția HCl într-o singură coloană.

Fig. 2. Absorbția HCl în două coloane:
1 — coloană de absorbție; *2* — scruber.

absorbție: menținerea constantă a concentrației soluției de acid clorhidric prin stabilizarea regimului termic al coloanei.

Schemele de automatizare sînt specifice fiecărei variante tehnologice, diferențiindu-se și după următoarele caracteristici:

— acid clorhidric de sinteză;

— acid clorhidric « organic » (gazele reziduale de la clorurările organice);

— variații mari ale debitului de acid clorhidric la intrare în coloană;

— compoziția variabilă a gazelor care intră în coloană.

În mod obișnuit obținerea unei concentrații constante se asigură prin corelarea debitelor apei de absorbție cu debitul de HCl gaz. Schema aceasta de reglare simplă (fig. 7) dă rezultate bune, îndeosebi în cazul în care debitul de HCl gazos nu variază în limite mari; în caz contrar, apar perturbări în bilanțul termic al coloanei și, îndeosebi, în partea inferioară a coloanei, explicate prin întîrzierile în reglaj, care se datoresc timpului necesar apei de a parcurge înălțimea coloanei.

Schema din figura 8 este mai adecvată automatizării unei coloanei de absorbție a acidului clorhidric de sinteză care are debitul variabil în limite largi; se menține constantă temperatura soluției de acid clorhidric (deci și concentrația este constantă) prin varierea debitului apei de absorbție. Dificultatea pe care o prezintă această schemă de automatizare constă în necesitatea alegerii locului de măsurare a temperaturii. Montarea traductorului de temperatură direct pe linia de acid clorhidric soluție dă rezultate bune îndeosebi la coloanele cu rezistență hidraulică mică sau puțin înalte.

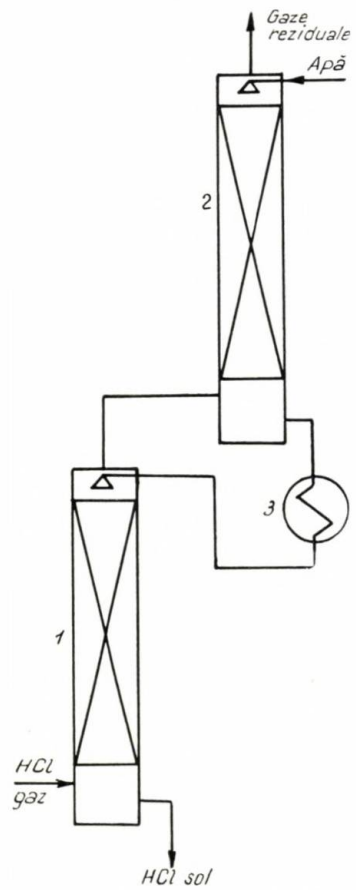


Fig. 3. Absorbția HCl în două coloane cu recirculare:
1 — coloană de absorbție; *2* — scruber; *3* — răcitor.

La coloanele înalte trebuie făcute cîteva încercări pentru găsirea locului adecvat — pe generatoarea coloanei — pentru amplasarea traductorului. Fixarea acestuia în umplutura coloanei introduce în reglaj un element nou: inerția termică a coloanei. Aceasta impune reglarea cu anticipare a debitului de apă. Schema conferă procesului de reglare o oarecare stabilitate, acceptînd — de la început — o variație între anumite limite fixe a concentrației soluției de acid clorhidric.

Atenuarea oscilațiilor valorii concentrației soluției de acid clorhidric se realizează prin montarea a două traductoare de temperatură: unul pe linia de ieșire a soluției de HCl din coloană, iar cel de-al doilea în umplutură. Debitul apei la intrarea în coloană este variat prin diferența de temperatură a celor două traductoare (parametrul reglat). Schema se redă în figura 9.

Schema din figura 3 cu particularitatea unei concentrații constante a acidului clorhidric gazos se automatizează ca în figura 10. Aici se modifică debitul de apă din scruber, în funcție de debitul gazelor reziduale care ies din scruber. Temperatura acidului clorhidric slab concentrat care iese din scruber se menține constantă sau se corectează (fig. 11) prin intermediul temperaturii sau concentrației soluției de HCl la ieșirea din coloana *1*. Termometrul regulator sau densimetrul automat trimite impuls la ventilul regulator de pe linia fluidului cald al preîncălzitorului *3*.

La variații apreciabile ale debitului de acid clorhidric gaz (concentrația acestuia în gaz rămînînd însă constantă) schema din figura 9 sau 10 se modifică [1]; debitul acidului slab introdus în coloana *1* și debitul acidului clorhidric gazos sînt dependente printr-un regulator de raport. Aceeași operație pentru coloana *2* din schema figurii 12 asigură compensarea variațiilor debitului de acid prin debit corespunzător de apă de stropire și printr-o oarecare abatere de la o valoare prescrisă a concentrației acidului slab.

Dacă și concentrația acidului gazos este variabilă, debitul apei de stropire se reglează, în acest caz, în funcție de debitul de clor introdus în reactor. Aici un bloc de anticipare — în schema de reglaj — reduce întîrzierile care se datoresc inerției sistemului.

În ultimii zece ani s-a impus în tehnică [2, 3] purificarea acidului clorhidric « organic » pentru a-l trece din categoria « deșeuri » în rîndul substanțelor utile (acid clorhidric similar celui de sinteză).

În general, gazele reziduale [4] de la clorurările organice sînt spălate într-un turn cu umplutură cu un solvent organic ce reține impuritățile de natură organică, saturînd, însă, aceste gaze reziduale cu vaporii solventului. Alegerea solventului se face astfel încît în coloana de absorbție a acidului clorhidric solventul să aibă o temperatură de fierbere mai mică decît temperatura soluției de acid clorhidric la ieșirea din coloană.

În cazul în care rezultă direct din reacția de clorurare organică unul sau mai mulți compuși care îndeplinesc condiția arătată, nu mai este necesară

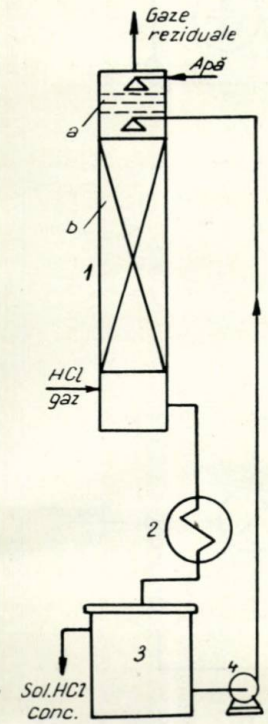


Fig. 4. Recircularea parţială a HCl concentrat în coloana de absorbţie:

1 — coloană de absorbţie; *2* — răcitor; *3* — colector HCl concentrat; *4* — pompă centrifugă; *a* — talere; *b* — inele Raschig.

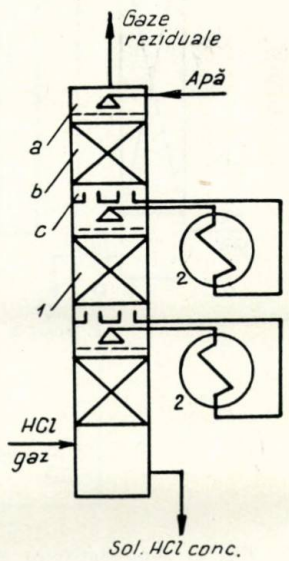


Fig. 5. Răcirea intermediară a HCl dintr-o coloană de absorbţie:

1 — coloană de absorbţie; *2* — răcitoare; *a* — taler de distribuţie; *b* — strat de inele Raschig; *c* — taler colector.

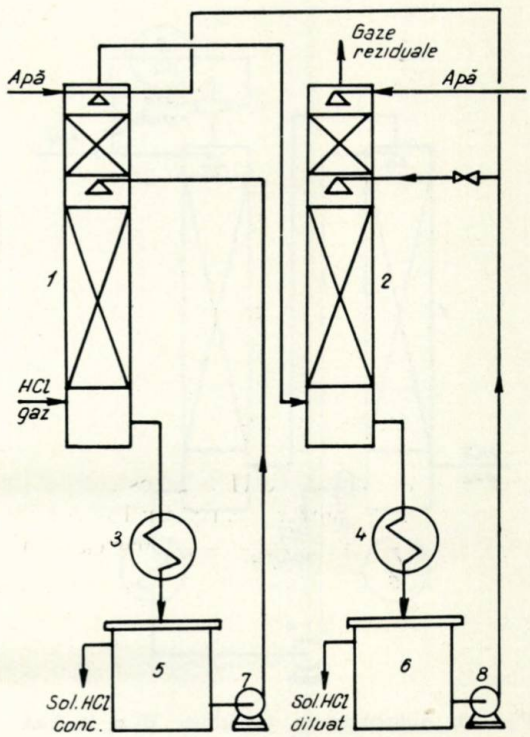


Fig. 6. Absorbţia HCl, cu recirculare parţială şi răcire:

1 — coloană de absorbţie; *2* — scruber; *3*, *4* — răcitoare; *5*, *6* — colectoare de HCl soluţie; *7*, *8* — pompe centrifuge.

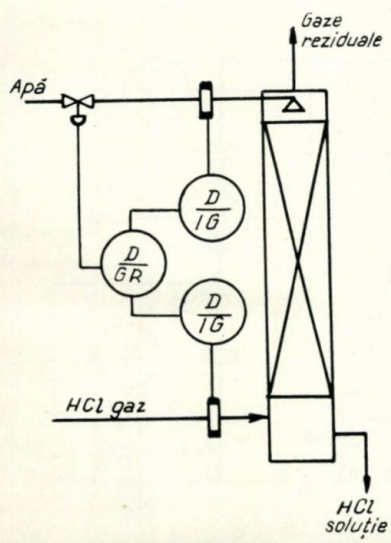


Fig. 7. Automatizarea absorbţiei HCl. (la debit constant).

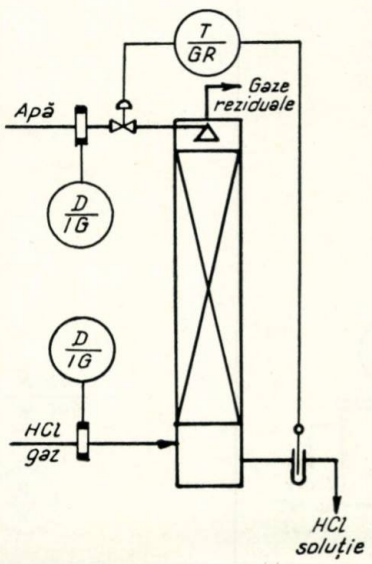


Fig. 8. Automatizarea absorbţiei HCl. (la debit variabil).

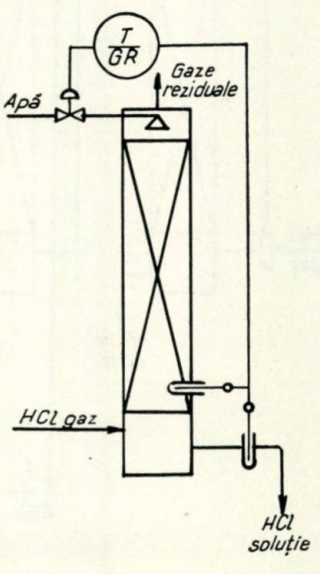


Fig. 9. Automatizarea absorbţiei HCl. (la coloane înalte cu două traductoare).

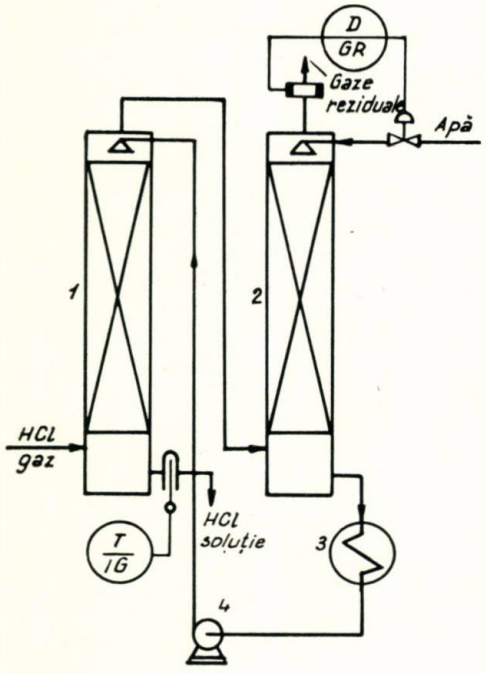


Fig. 10. Automatizarea absorbției HCe, la două coloane:
1 — coloană de absorbție; *2* — scruber; *3* — răcitor; *4* — pompă.

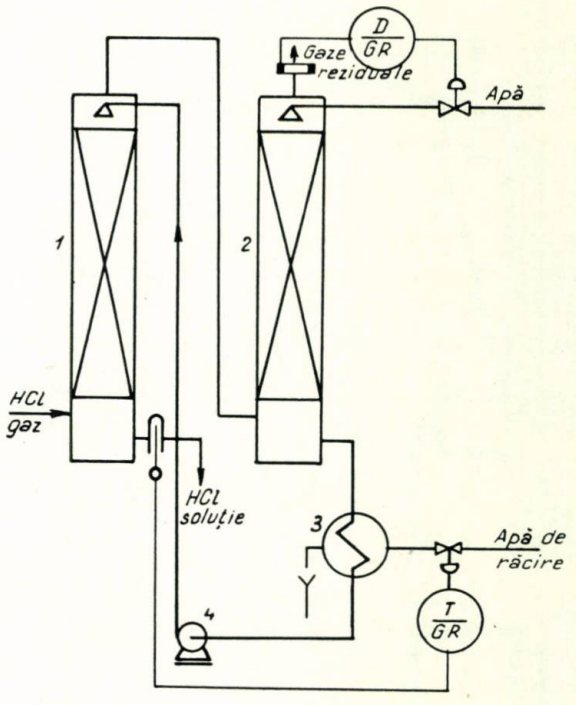


Fig. 11. Automatizarea absorbției HCl, la două coloane cu corectarea temperaturii:
1 — coloană de absorbție; *2* — scruber; *3* — răcitor; *4* — pompă.

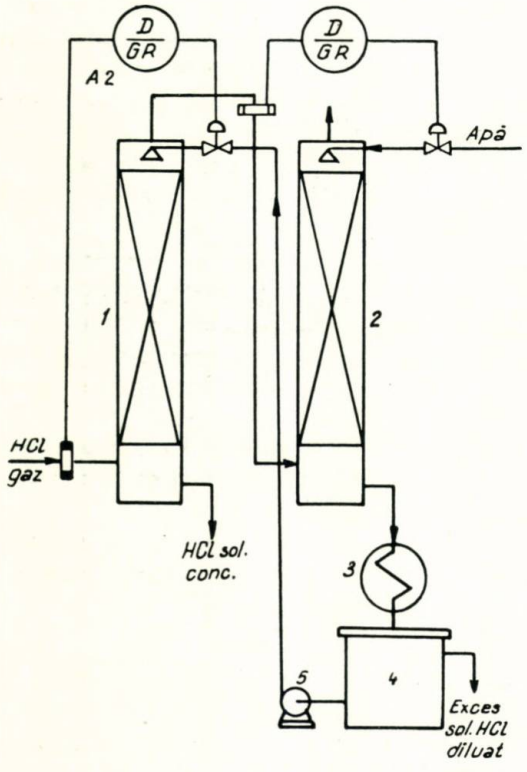


Fig. 12. Automatizarea absorbției HCl, la debite variabile:
1 — coloană de absorbție; *2* — scruber; *3* — răcitor; *4* — colector de HCl soluție; *5* — pompă centrifugă.

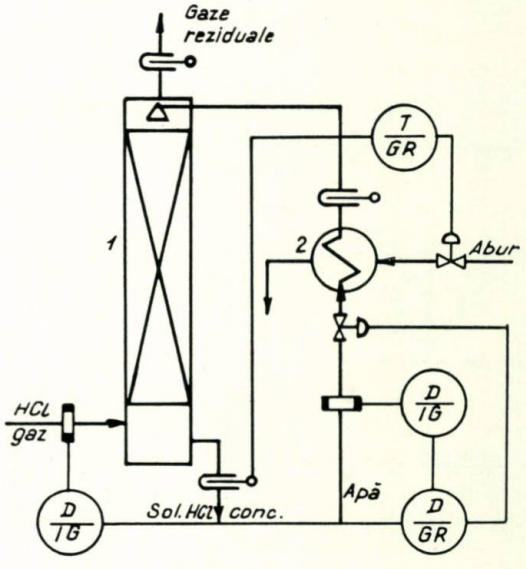


Fig. 13. Automatizarea absorbției HCl, de la clorurarea benzenului:
1 — coloană de absorbție; 2 — schimbător de căldură.

spălarea cu solvent, gazele reziduale intrînd direct la faza de absorbție.

În figura 13 se arată o schemă de automatizare a absorbției de acid clorhidric provenit de la clorurarea substitutivă a benzenului. Aceste gaze reziduale au compoziția următoare:

HCl	85%;
C_6H_6	8%;
N_2, CO_2 etc.	7%.

Aplicarea procedeului din figura 8 descris în literatura de specialitate [5] nu a dat rezultatele scontate, coloana de absorbție nu s-a echilibrat termic, iar din acidul clorhidric soluție nu se reușea striparea continuă a benzenului. Specific procesului observat, debitul acidului clorhidric gaz varia aproximativ cu 10—20%.

Corectarea bilanțului termic prin aport de căldură exterior [6] a fost metoda, care, aplicată, a dus la obținerea unei stabilități termice bune a coloanei de absorbție. Concentrația soluției de acid clorhidric se menține constantă printr-un regulator de raport al debitelor de apă și acid clorhidric gaz, iar temperatura soluției de HCl, fixată la temperatura de fierbere a azeotropului C_6H_6 — H_2O, se menține prin corecția temperaturii apei de absorbție. Este important ca la capul coloanei temperatura să depășească temperatura punctului de rouă a vaporilor de benzen, dar să nu aibă nici valori prea mari, deoarece pierderile de acid clorhidric din coloană cresc.

Pentru tipul de coloană de absorbție răcită cu acid clorhidric concentrat (fig. 14) se prezintă schema de automatizare pentru gaze reziduale cu următoarea compoziție procentuală:

HCl	30
CH_4	24
CH_3Cl	20
CH_2Cl_2	15
$CHCl_3$	4
CCl_4	2
N_2	5
	100

Gazele reziduale cu o compoziție săracă în HCl impun o coloană de absorbție cu o bună densitate de stropire, deci schema tehnologică va fi asemănătoare cu cea descrisă în figura 6. Temperatura la partea inferioară a coloanei *2* se alege astfel încît să depășească temperatura de fierbere a azeotropului CCl_4 — H_2O (făcînd corecția în funcție de presiunea din coloană). Reglajul principal este asemănător cu cel descris în figura 13, cu deosebirea că debitul apei de stropire este comandat de debitul de clor la intrare în reactorul de clorurare a metanului.

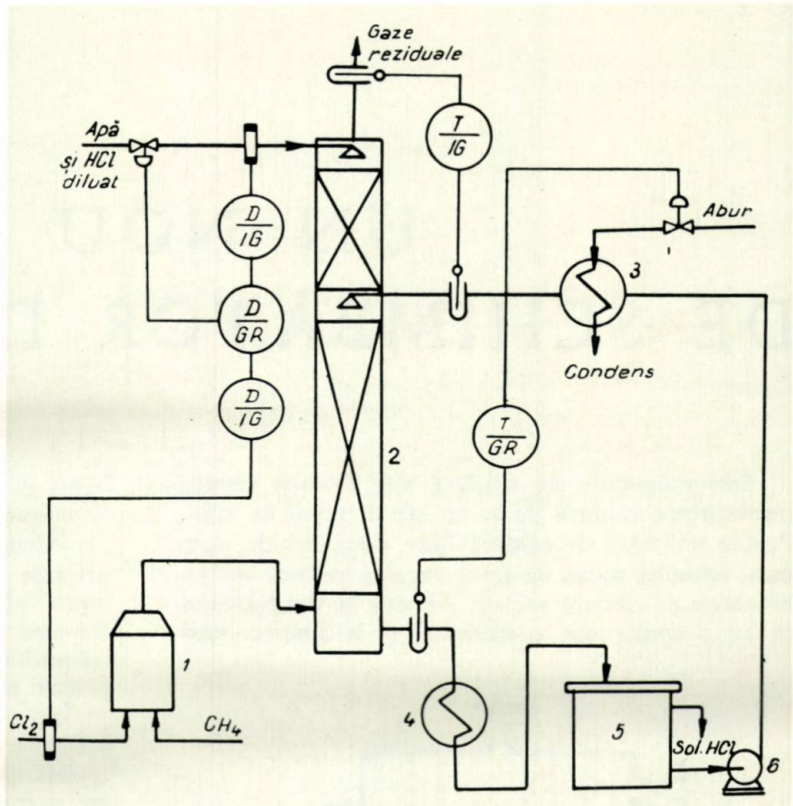


Fig. 14. Automatizarea absorbției HCl de la clorurarea metanului:
1 — reactor de clorurare pentru CH_4; *2* — coloană de absorbție; *3* — preîncălzitor; *4* — răcitor; *5* — colector de HCl concentrat; *6* — pompă centrifugă.

Stabilitatea termică a coloanei este urmărită cu regulatorul care modifică aportul de căldură la preîncălzitorul *3*. Experimentarea acestei scheme a permis purificarea acidului clorhidric pînă la o puritate de 1γ.

Acidul clorhidric diluat obținut în scruber se introduce în coloană împreună cu apa la o temperatură constantă.

Automatizarea scruberelor este mai simplă: un ventil de reglare montat pe apa de absorbție și acționat în funcție de temperatura gazelor reziduale care ies din scruber este, în general, o automatizare suficientă. Sînt posibile și alte scheme, considerînd, de exemplu, scruberul ca o coloană propriu-zisă de absorbție.

În concluzie, s-au redat cîteva scheme de automatizare a coloanelor de absorbție a acidului clorhidric; schemele au fost prezentate principial, aplicarea lor practică depinzînd de tipul aparatelor regulatoare existente, de scopul urmărit prin automatizare și de particularitățile procesului.

Bibliografie

1. Krineţki, I. I. Bazele reglării automate a proceselor chimice, București, Ed. tehnică 1961, p. 27—28.
2. * * * Revue de Produits chimiques **64**, nr. 8, aug. 1961, p. 371—374.
3. Synowiec, J. În: Chemik nr. 6, iun. 1960, p. 285—290.
4. Synowiec, J. și Hawliczek, J. În: Przemysl. Chem. **39**, nr. 8, aug. 1960, p. 478—485.
5. Ghercianovski, L. I. și Simonov, V. D. În: Certificat de autor U.R.S.S. nr. 85 585.
6. Wieweg, R. În: Technik **13**, nr. 3, mart. 1961, p. 113—119.

R. Z. Tudose

UN NOU TIP DE SCHIMBĂTOR DE CĂLDURĂ

Schimbătoarele de căldură sînt folosite pentru transmiterea căldurii de la un agent termic la altul. Pentru schimbul de căldură între două lichide, care nu-şi schimbă starea de agregare, sînt indicate schimbătoarele de căldură spirale. Acestea au dezavantajul că au o construcţie complicată, şi la apariţia unei fisuri în suprafaţa de încălzire se scot definitiv din funcţiune, datorită imposibilităţii de a fi reparate.

Schimbătoarele de căldură tubulare pot fi şi ele utilizate pentru schimbul de căldură între două medii lichide, însă necesită suprafeţe mari de schimb, datorită valorilor mici ale coeficientului parţial de transmitere a căldurii pentru lichidul care circulă printre ţevi.

Într-o lucrare anterioară [1] s-a descris un schimbător de căldură care este indicat pentru realizarea transferului de căldură între două lichide. Acesta are o construcţie mai simplă, comparativ cu schimbătorul spiral, şi înlătură celelalte dezavantaje. În principiu, aparatul este format dintr-o serie de cilindri concentrici asamblaţi alternativ între ei la capete (fig. 1). Dirijarea lichidelor de-a lungul suprafeţei de schimb de căldură se face cu ajutorul unor şicane. Comparativ cu schimbătorul de căldură cu ţevi, noul tip de schimbător are coeficienţi totali de transmitere a căldurii de 2 pînă la 4 ori mai mari, la aceeaşi sarcină termică, deci suprafaţă de schimb de căldură mult mai mică, şi este mult mai ieftin.

Analiza metodologiei de proiectare a schimbătorului de căldură cilindric cu şicane formează obiectul lucrării de faţă.

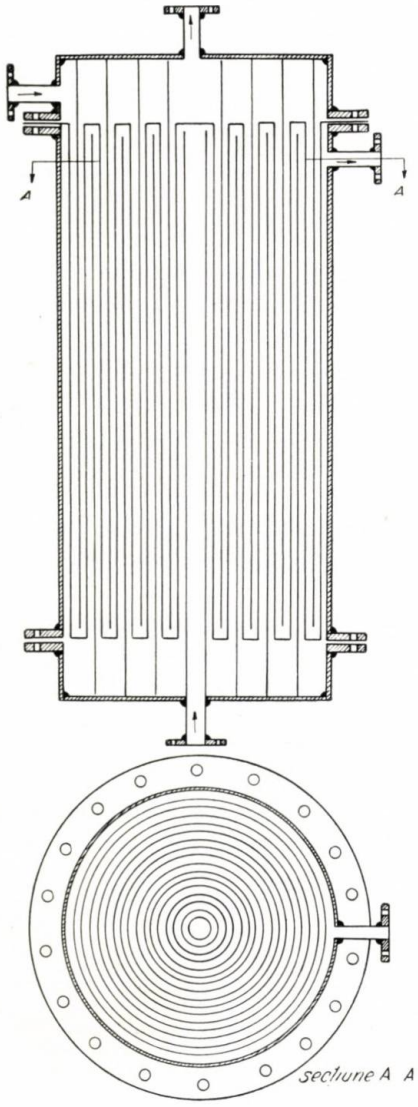


Fig. 1. Schema schimbătorului de căldură.

★

A dimensiona un schimbător de căldură înseamnă a-i stabili suprafaţa de schimb, diametrul şi lungimea. Ultimele două mărimi constituie un rezultat al calculului numărului de ţevi sau de cilindri în cazul schimbătorului cilindric cu şicane, şi al suprafeţei de schimb de căldură.

Datele minime necesare pentru proiectarea unui schimbător de căldură sînt următoarele [2—4]:

— natura şi cantitatea fluidelor între care se face schimbul de căldură;
— proprietăţile fizice ale fluidelor;
— temperaturile fluidelor la intrare şi la ieşire;
— presiunile de regim;
— căderile de presiune admise;
— gradul de puritate al fluidelor sau coeficienţii de depunere;
— natura corosivă a fluidelor;
— spaţiul disponibil pentru amplasarea schimbătorului.

Funcţie de aceste date, în primul rînd se alege materialul de construcţie a aparatului, ţinînd seamă

de natura corosivă a fluidelor și de prețul de cost, apoi se alege tipul cel mai indicat de schimbător de căldură. După rezolvarea acestor probleme, se poate trece la dimensionare. Pentru dimensionare se efectuează calculul termic și hidrodinamic al schimbătorului. În cazul schimbătoarelor de căldură cu țevi, la încălzirea sau răcirea fluidelor ce curg prin sau în afara țevilor, fără schimbarea stării de agregare, ambii coeficienți de transfer de căldură și căderea de presiune cresc cu creșterea vitezei și în multe cazuri proiectantul este liber de a folosi viteza optimă la care costul total este minim. Uneori folosirea vitezei optime poate duce la proporții nepractice ale aparatului.

În cele ce urmează vor fi tratate, în legătură cu dimensionarea, numai acele probleme care sînt specifice noului tip de aparat.

Diametrul schimbătorului de căldură cilindric cu șicane depinde de numărul cilindrilor n, de distanța dintre cilindri a și de grosimea tablei δ. În figura 2 este redat un sector dintr-o secțiune transversală, în care se pot vedea cilindrii care formează suprafața de schimb de căldură (linii pline) și cei care formează șicanele (linii punctate diferit, pentru a diferența șicanele fixate de cele două capace). Din considerente constructive, se recomandă ca distanța între cilindri să fie constantă. Ea poate fi de același ordin de mărime ca și distanțele dintre spirele de la schimbătoarele de căldură, spirale. În cazul debitelor mari și al unui număr mare de cilindri, viteza variază în limite largi de la intrare pînă la ieșire, funcție de secțiunea de curgere. Din aceste considerente se pot construi schimbătoare la care distanța dintre cilindri să fie variabilă. În zona centrală se poate construi o serie de cilindri echidistanți, iar în zona exterioară o altă serie de cilindri echidistanți, dar cu distanță mai mică decît în prima zonă. În acest fel se pot evita vitezele mari în zona centrală, ceea ce duce la micșorarea pierderilor de presiune.

Dacă a și δ sînt constante pentru întregul schimbător sau pentru o anumită zonă, se poate scrie diametrul fiecărui cilindru — indiferent dacă face parte din suprafața de schimb de căldură sau este o șicană — funcție de diametrul primului cilindru (fig. 2):

$$\begin{aligned} d_2 &= d_1 + 2(a + \delta) \\ d_3 &= d_1 + 4(a + \delta) \\ d_4 &= d_1 + 6(a + \delta) \\ &\vdots \\ d_n &= d_1 + 2(n - 1)\,(a + \delta) \end{aligned} \qquad (1)$$

Diametrul schimbătorului de căldură va fi:

$$D = d_1 + 2(n - 1)(a + \delta) + 2(a + \delta_1),$$

de unde rezultă:

$$D = d_1 + 2n(a + \delta) + 2(\delta_1 - \delta). \qquad (2)$$

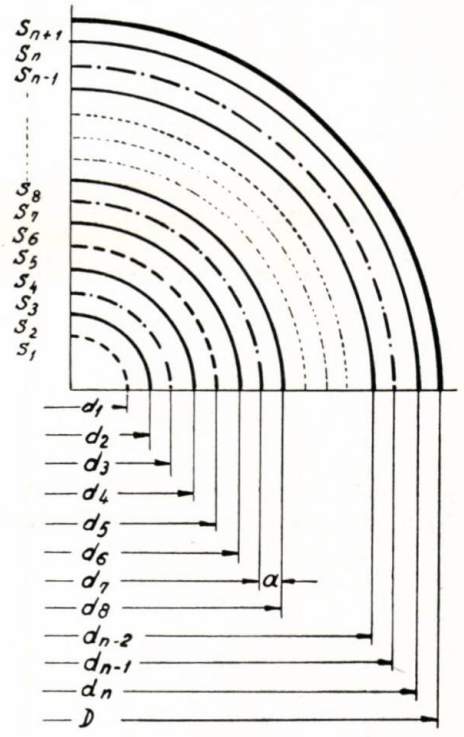


Fig. 2. Secțiune transversală.

În ultimele ecuații există o mărime necunoscută: numărul total de cilindri n.

Diametrul schimbătoarelor de căldură tubulare se calculează funcție de numărul de țevi, iar numărul de țevi se calculează din ecuația debitului, admițînd viteza sau regimul de curgere a fluidului ce curge prin interiorul țevilor. Pentru schimbătoarele cilindrice cu șicane nu se poate utiliza aceeași metodă. Curgerea prin spațiile dintre cilindri nu se face în paralel, ca în cazul schimbătoarelor de căldură tubulare, ci succesiv (fig. 3). Din această cauză numărul de cilindri nu intră în ecuația debitului.

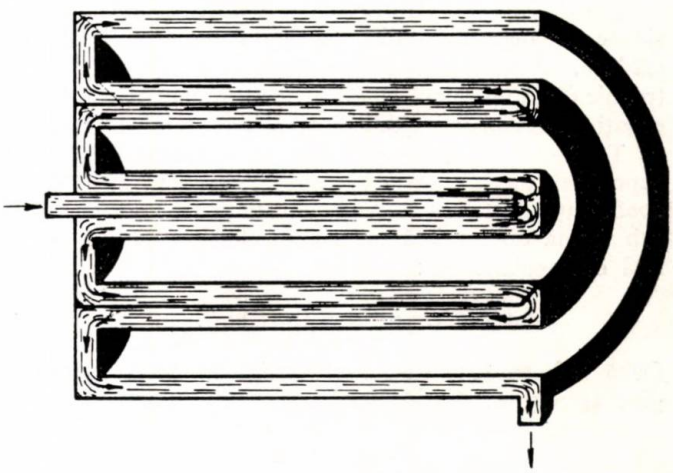


Fig. 3. Secțiunile de curgere a fluidului *1*.

Numărul de cilindri poate fi calculat prin încercări succesive. Se admite coeficientul total de transmitere a căldurii K, și din ecuația de transmitere a căldurii:

$$Q = K S \Delta tm \tag{3}$$

se calculează suprafața S. Pe de altă parte, suprafața de schimb de căldură este egală cu:

$$S = \pi l (d_2 + d_4 + d_6 + \ldots + d_n)$$

Dacă se înlocuiește d_2, d_4, d_6, $\ldots$ d_n din ecuația (1), se obține:

$$S = \pi l \frac{n}{2} [d_1 + n(a + \delta)] \tag{4}$$

Se admite că între lungimea schimbătorului și diametru, ținînd seamă de considerente practice, trebuie să existe un anumit raport:

$$l/D = q \tag{5}$$

Prin înlocuirea ecuației (2), la care se poate neglija ultimul termen, și a ecuației (5) în (4), rezultă:

$$S = \pi q \frac{n}{2} [d_1 + n(a + \delta)] [d_1 + 2n(a + \delta)],$$

de unde:

$$n^3 + \frac{3d_1}{2(a + \delta)} n^2 + \frac{d_1^2}{2(a + \delta)^2} n - \frac{S}{\pi q (a + \delta)^2} = 0. \tag{6}$$

Din această ecuație se calculează numărul total de cilindri. Rezolvarea se poate face prin metoda C a r d a n, prin încercări succesive sau grafic.

În cele mai multe cazuri numărul de cilindri poate fi determinat suficient de exact la primul calcul, întrucît valoarea lui K se poate admite cu suficientă exactitate. Pentru admitere se pot lua valorile de la schimbătoarele de căldură țeavă în țeavă, pentru fluidul ce circulă printre țevi, ținînd cont de numărul Reynolds.

Valoarea cea mai indicată pentru raportul dintre lungime și diametru se pare că ar fi cuprinsă între 1,5 și 2.

Lungimea schimbătorului de căldură cilindric cu șicane se determină din suprafața de schimb de căldură, ecuația (4). Pentru suprafața de schimb trebuie făcut un calcul exact. În acest scop se folosește ecuația transmiterii căldurii și a bilanțului termic.

Temperatura ambelor fluide variază de-a lungul suprafeței de schimb de căldură, deci variază și coeficienții de transfer. Ambele ecuații trebuie scrise sub formă diferențială pentru un element de suprafață de încălzire dS:

$$dQ = Gc_p dt = K(t_1 - t_2)\, dS.$$

Dacă se introduce căldura specifică medie a agenților se obține:

$$S = G_1 c_{pm_1} \int_{t_1''}^{t_1'} \frac{dt_1}{K(t_1 - t_2)} \tag{7}$$

Integrala din această ecuație poate fi rezolvată grafic dacă se cunosc valorile lui K pentru diverse temperaturi.

În cazul schimbătoarelor cilindrice cu șicane, viteza ambelor fluide este variabilă, deci variază și coeficienții parțiali de transfer de căldură și coeficientul total. Integrarea grafică a ecuației (7) în aceste condiții este o problemă foarte dificilă, dacă nu chiar imposibilă. Pentru integrare ar trebui să se cunoască valorile lui K pentru diverse viteze și temperaturi.

Viteza de curgere a fluidelor depinde de secțiune. Secțiunile de curgere a ambelor fluide sînt variabile. Fluidul *1* circulă prin secțiunile S_1—S_2, S_5—S_6, S_9—S_{10}, . . ., S_{n-3}—S_{n-2}, S_{n+1}, iar fluidul *2* va circula prin secțiunile S_3—S_4, S_7—S_8, . . ., S_{n-1} — S_n (fig. 2). Suprafața secțiunii transversale între cilindrii $n-1$ și n va fi:

$$S_n = \pi 4 \{[d_1 + 2(n - 1)(a + \delta) - 2\delta]^2 - [d_1 + 2(n - 2)(a + \delta)]^2$$

de unde:

$$S_n = \pi a [d_1 + (2n - 3) a + 2(n - 2)\delta] \tag{8}$$

Viteza cu care circulă fluidele prin aparat se poate calcula din ecuația debitului. Pentru secțiunea S_n va fi:

$$V_s = \pi a [d_1 + (2n - 3) a + 2(n - 2)\delta] v$$

Dacă, pentru simplificare, se admite: $d_1 = 3a + 4\delta$, rezultă:

$$v = \frac{V_s}{2\pi a (a + \delta)} \frac{1}{n} \tag{9}$$

Numărul Reynolds pentru ambele fluide depinde de diametrul echivalent d_e și de viteza v:

$$\mathrm{Re} = \frac{v d_e \rho}{\mu} \tag{10}$$

Dar creșterea lui v se poate obține prin micșorarea diametrului echivalent. Înlocuind în (10) diametrul echivalent $d_e = 2a$ și viteza din (9), se obține:

$$\mathrm{Re} = \frac{V_s \rho}{\pi (a + \delta) \mu} \tag{11}$$

Rezultă că pentru a obține numere Reynolds mari, respectiv coeficienți de transmitere a căldurii mari, se recomandă micșorarea diametrului echivalent, respectiv micșorarea distanței dintre cilindri. Aceasta rezultă și din ecuația:

$$\alpha = \frac{\lambda}{d_e} \mathrm{Nu} = B \frac{\lambda}{2a} \left(\frac{v d_e \rho}{\mu} \right)^p = B \frac{\lambda}{2a} \left(\frac{V_s}{\pi (a + \delta) \mu} \right)^p, \tag{12}$$

în care B include criteriile funcție de care este exprimat Nu în afară de criteriul Re.

Desigur că aceste considerații nu trebuie să ducă în orice situație la micșorarea exagerată a lui a,

respectiv la o mărire prea mare a vitezei, întrucît aceasta prezintă dezavantajul creşterii căderii de presiune:

$$\Delta p = n\left[2f\frac{l}{a} + \sum \xi\right]\frac{v^2}{2g}\rho \qquad (13)$$

Coeficientul parţial de transmitere a căldurii creşte proporţional cu v la o putere subunitară ($p < 1$), iar căderea de presiune este proporţională cu v^2. În acest caz, numai consideraţii de ordin economic vor permite alegerea vitezei optime.

Rezolvarea ecuaţiei (7) în cazul schimbătorului de căldură cilindric cu şicane este o problemă foarte dificilă, de aceea pentru calculul suprafeţei se va utiliza ecuaţia (3), în care se înlocuieşte valoarea medie a coeficientului de transfer de căldură, calculată la temperaturile şi vitezele medii ale agenţilor termici. Pentru un schimbător cu n cilindri viteza medie a fluidului *1* se calculează ca media vitezelor din secţiunile S_2 şi S_{n+1}, iar pentru fluidul *2* media vitezelor din secţiunile S_3 şi S_n. Cele două viteze medii sînt aproximativ egale ca valoare.

Coeficienţii parţiali de transmitere a căldurii se calculează cu ecuaţiile criteriale valabile pentru schimbătoarele ţeavă în ţeavă. Confruntarea calculelor cu datele experimentale obţinute cu un schimbător de căldură format din cinci cilindri, cu o suprafaţă de schimb de 0,21 m^2, a dus la rezultate satisfăcătoare. Aceasta permite să se tragă concluzia că metoda de calcul descrisă este bună.

O altă problemă care apare în cazul noului tip de schimbător de căldură se referă la calculul diferenţei medii de temperatură între fluide, ecuaţia (3). Aici apar unele particularităţi datorită construcţiei aparatului. Ambele fluide schimbă căldură cu ele însele prin pereţii despărţitori care formează şicanele. Pentru a discuta această problemă să presupunem că fluidul *1* se răceşte, iar fluidul *2* se încălzeşte.

Fluidul *1* care circulă prin secţiunea S_{n-6} (fig. 4) cedează căldură prin suprafaţa schimbătorului fluidului *2*, care curge prin secţiunea S_{n-5}. Aceasta înseamnă că fluidul *1* răcindu-se va avea temperaturi diferite în secţiunile S_{n-6} şi S_{n-7}. Secţiunile însă sînt separate de o şicană metalică, deci fluidul *1* va schimba căldură cu el însuşi. Întrucît fluidul *1* se răceşte, căldura va trece din secţiunile S_{n-6} în secţiunea S_{n-7}. Aceasta va duce la micşorarea diferenţei de temperatură între fluidul *1* din secţiunea S_{n-6} şi fluidul *2* din secţiunea S_{n-5} şi la mărirea diferenţei de temperatură între fluidul *1* din secţiunea S_{n-7} şi fluidul *2* din secţiunea S_{n-8}. Întrucît în secţiunile S_{n-6} şi S_{n-7} curge acelaşi fluid, deci este vorba de aceeaşi capacitate calorică, rezultă că scăderea diferenţei de temperatură într-o parte este egală cu creşterea diferenţei de temperatură în cealaltă parte. Acest efect nu duce la modificări ale potenţialului transferului de căldură.

Dintr-un raţionament analog pentru cel de-al doilea fluid care circulă prin secţiunile S_{n-5} şi S_{n-4} rezultă că prin şicană va trece căldura din secţiunea S_{n-4} în secţiunea S_{n-5}, deci diferenţa de temperatură între fluidul *1* şi *2* din secţiunile S_{n-3} şi S_{n-4} va creşte, iar între secţiunile S_{n-5} şi S_{n-6} va scădea.

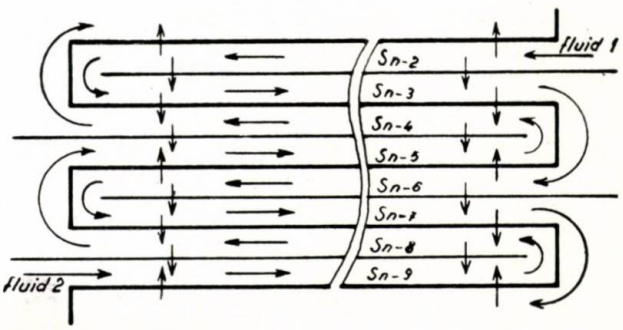


Fig. 4. Sensul de curgere şi de transmitere a căldurii.

În concluzie, diferenţa medie de temperatură între fluide se va calcula după metoda generală, ţinînd seamă de sensul de circulaţie al celor două fluide. Desigur că verificarea calculelor pe un prototip de dimensiuni mai mari va permite să se tragă concluzii definitive în legătură cu calculele discutate în această lucrare.

Notaţii

a — distanţa între cilindri;
c_p — căldura specifică;
$d_1, d_2, \ldots d_n$ — diametrul exterior al cilindrilor;
d_e — diametrul echivalent;
D — diametrul schimbătorului de căldură;
f — coeficientul de frecare;
g — acceleraţia gravitaţiei;
G — debitul masic de fluid;
K — coeficientul total de transmitere a căldurii;
l — lungimea cilindrilor;
n — numărul de cilindri;
p — exponent;
q — raportul l/D;
Q — căldura schimbată;
S — suprafaţa de schimb de căldură;
$S_1, S_2, \ldots S_n$ — suprafaţa secţiunilor transversale prin care circulă fluidele;
t_1, t_2 — temperaturile fluidelor;
v — viteza fluidului;
Nu — numărul lui Nusselt;
Re — numărul lui Reynolds;
Δtm — diferenţa medie de temperatură între fluide;
α — coeficientul parţial de transmitere a căldurii;
δ — grosimea tablei cilindrilor;
δ_1 — grosimea mantalei schimbătorului;
λ — conductibilitatea termică;
ρ — densitatea;
μ — viscozitatea dinamică;
ξ — coeficientul de rezistenţă locală.

Laboratorul de operaţii şi utilaje, Institutul politehnic — Iaşi

Bibliografie

1. Tudose, R. Z. În: Bul. Inst. polit. Iaşi, Serie nouă, **9**, 12, nr. 3—4, mart.—apr. 1963, p. 129.
2. Saunders, E. A. D. În: Ind. Chem., **34**, 1958, p. 275.
3. Bratu, Em. A. Operaţii şi utilaje în industria chimică, **II**, Bucureşti, Ed. tehnică, 1961.
4. Kicigin, M. A. şi Kostenko, G. N. Schimbătoare de căldură şi instalaţii de vaporizare, Bucureşti, Ed. tehnică, 1958.

A. Velniceriu şi V. Mihalcea

PROPRIETĂŢI FIZICO-CHIMICE ALE MIJLOACELOR CHIMICE PENTRU PROTECŢIA PLANTELOR

NOTA IV. CU PRIVIRE LA COMPOZIŢIA PRODUSELOR EMULSIONABILE

În tehnologia produselor emulsionabile de substanţe fitofarmaceutice, se pune frecvent problema recondiţionării unor şarje sau loturi sub- sau supradozate în privinţa unui component.

Deoarece concentratul emulsionabil respectiv reprezintă, de fapt, un sistem stabil în condiţii critice de temperatură şi compoziţie determinate, simpla adăugare a unor componenţi subdozaţi nu este posibilă decît uneori în cazul solventului sau emulgatorului.

În cele ce urmează s-a elaborat o metodă de calcul aplicabilă în orice condiţii de sub- sau supradozare a oricăror componenţi.

Principiul de bază care constituie punctul de plecare al metodei constă din amestecarea şarjei sau lotului necorespunzător cu o altă cantitate egală de concentrat avînd o compoziţie în plus sau minus, astfel ca prin amestecare omogenă să rezulte o cantitate dublă de compoziţie corespunzătoare.

Amestecarea celor două cantităţi egale asigură omogenizarea statistică optimă.

Dacă P reprezintă cantitatea de concentrat necorespunzătoare, avînd n componenţi şi compoziţia procentuală:

$$p_1,\ p_2,\ \ldots,\ p_{n-1},\ p_n,$$

iar:

$$R = 2P,$$

cantitatea de concentrat rezultată prin amestecarea lui P cu Q, se obţine compoziţia respectivă:

$$r_1,\ r_2,\ \ldots,\ r_{n-1},\ r_n.$$

Compoziţia cantităţii $Q = P$ care trebuie calculată şi urmează a fi amestecată cu P o notăm cu

$$q_1,\ q_2,\ \ldots,\ q_{n-1},\ q_n.$$

Bilanţul pe componenţi al şarjei $R = P + Q$ va fi:

$$\left.\begin{aligned}
R\frac{r_1}{100} &= P\frac{p_1}{100} + Q\frac{q_1}{100} && \text{pentru componentul } 1\\
R\frac{r_2}{100} &= P\frac{p_2}{100} + Q\frac{q_2}{100} && \text{pentru componentul } 2\\
&\vdots\\
R\frac{r_{n-1}}{100} &= P\frac{p_{n-1}}{100} + Q\frac{q_{n-1}}{100} && \text{pentru componentul } n-1\\
R\frac{r_n}{100} &= P\frac{p_n}{100} + Q\frac{q_n}{100} && \text{pentru componentul } n
\end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Înlocuind în formulele (1) $R = 2P$ şi ţinînd cont că $P = Q$, se obţine:

$$\left.\begin{aligned}
q_1 &= 2r_1 - p_1\\
q_2 &= 2r_2 - p_2\\
&\vdots\\
q_{n-1} &= 2r_{n-1} - p_{n-1}\\
q_n &= 2r_n - p_n
\end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Formulele (2) sînt adevărate, deoarece prin adunarea lor se obţine o identitate.

Şarja Q avînd o compoziţie dată de (2) va conţine următoarele cantităţi de componenţi:

$$\left.\begin{aligned}
&Q\frac{2r_1 - p_1}{100} && \text{component } 1\\
&Q\frac{2r_2 - p_2}{100} && \text{component } 2\\
&\vdots\\
&Q\frac{2r_{n-1} - p_{n-1}}{100} && \text{component } n-1\\
&Q\frac{2r_n - p_n}{100} && \text{component } n
\end{aligned}\right\} \quad (3)$$

În cazul unui concentrat emulsionabil compus în mod uzual din trei componenţi, substanţă activă — a, solvent — s şi emulgator — e, compoziţia lui Q va fi dată de:

$$\left.\begin{aligned}
q_a &= 2r_a - p_a\\
q_s &= 2r_s - p_s\\
q_e &= 2r_e - p_e
\end{aligned}\right\} \quad (4)$$

Cantităţile respective vor fi în acest caz:

$$\left.\begin{aligned}
&Q\frac{2r_a - p_a}{100} && \text{substanţă activă}\\
&Q\frac{2r_s - p_s}{100} && \text{solvent}\\
&Q\frac{2r_e - p_e}{100} && \text{emulgator}
\end{aligned}\right\} \quad (5)$$

Problema pusă se poate rezolva şi grafic (fig. 1), utilizînd în acest scop [1] reprezentarea ternară Gibbs a sistemului: produs tehnic activ *(P)*, solvent *(S)* şi emulgator *(E)*. În acest scop se utilizează o pro-

Fig. 1

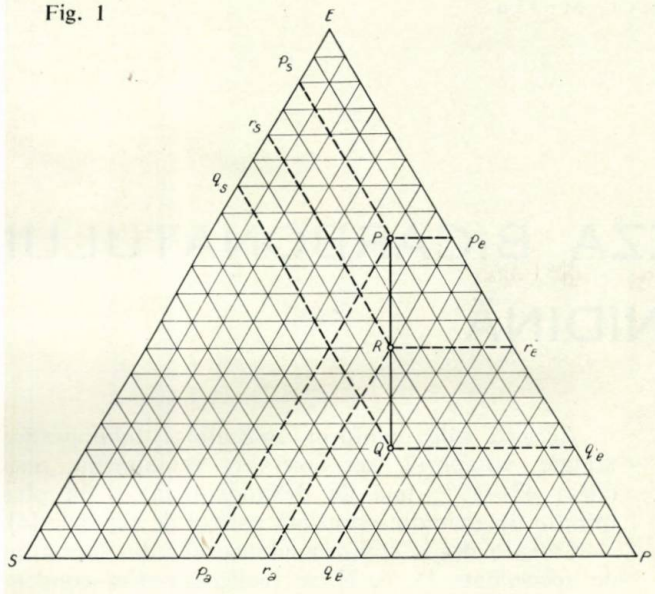
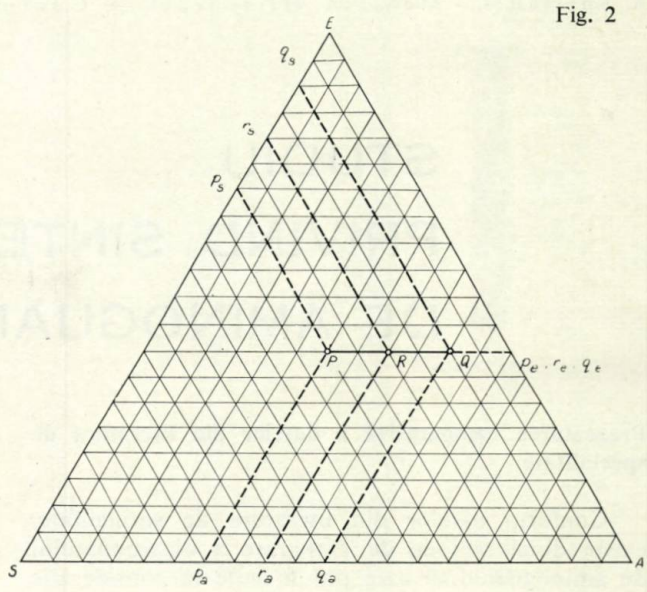


Fig. 2



prietate a punctelor triunghiului, și anume punctele dreptei ce unesc două compoziții P și Q extreme reprezintă diferite amestecuri între cele două compoziții. Raportul segmentelor formate pe dreapta $\overline{PQ}$ pentru un amestec R corespunde cu cantitățile în opoziție de P și Q:

$$\frac{\overline{PR}}{\overline{RQ}} = \frac{Q}{P}$$

Dacă punctul R se află la mijlocul dreptei $\overline{PQ}$, raportul indicat anterior este egal cu 1, cu alte cuvinte punctul R reprezintă compoziția ce rezultă din amestecarea lui P și Q în cantități egale. În cazul nostru, cunoscîndu-se coordonatele p_a, p_s și p_e ale punctului P, respectiv r_a, r_s și r_e ale punctului R, se duce dreapta $\overline{PR}$ care se prelungește cu o lungime egală, astfel ca $\overline{PR} = \overline{RQ}$. Coordonatele punctului Q, care reprezintă compoziția ce trebuie realizată pentru amestecarea cu P, sînt q_a, q_s și q_e. Din construcție, deoarece $\overline{PR} = \overline{RQ}$, rezultă și:

$$\left.\begin{aligned} \overline{p_a r_a} &= \overline{r_a q_a} \\ \overline{p_s r_s} &= \overline{r_s q_s} \\ \overline{p_e r_e} &= \overline{r_e q_e} \end{aligned}\right\} \qquad (6)$$

Egalitățile (6) sugerează o metodă grafică simplificată fără a construi dreapta $\overline{PR}$ și punctul Q. Astfel, se notează coordonatele $p_a r_a$, $p_s r_s$ și $p_e r_e$ pe laturile triunghiului G i b b s.

În continuare, din punctele r_a, r_s și r_e se trasează, în opoziție cu p_a, p_s și p_e, cu ajutorul compasului punctele q_a, q_s și q_e, ale căror mărimi se citesc imediat.

Drept verificare, se consideră un exemplu pentru care trebuie să se realizeze o compoziție R dată de:

$$r_a = 40\%; \qquad r_s = 20\%; \qquad r_e = 40\%;$$

și se dispune de o cantitate $P = \frac{R}{2}$ subdozată în ceea ce privește solventul și substanța activă:

$$p_a = 30\%; \qquad p_s = 10\%; \qquad p_e = 60\%.$$

Cu ajutorul formulelor (4), calculînd compoziția cantității $Q = P$, se obține:

$$q_a = 50\%; \qquad q_s = 30\%; \qquad q_e = 20\%.$$

Construind grafic punctele q_a, q_s și q_e cu ajutorul punctelor p_a, p_s, p_e și r_a, r_s, r_e se obține aceeași compoziție calculată cu (4) (fig. 1).

În cazul că unul dintre componenți are concentrația identică în P și R, dreapta $\overline{PQ}$ va fi paralelă cu latura care reprezintă componenții variabili. Astfel, dacă $p_e = r_e$ (fig. 2), se obține $p_e = r_e = q_e$, și în acest caz construcția grafică se face numai pentru componenții variabili.

Pentru exemplul caracterizat prin:

$$\begin{aligned} r_a &= 40\% & p_a &= 30\% \\ r_s &= 20\% & p_s &= 30\% \\ r_e &= 40\% & p_e &= 40\% \end{aligned}$$

se obține, atît pe baza construcției grafice cît și prin calcul, cu ajutorul formulelor (4) (fig. 2), compoziția:

$$q_a = 50\%; \qquad q_s = 10\%; \qquad q_e = 40\%.$$

Amestecarea șarjelor P și Q se realizează într-un reactor aparte, sau într-o moară coloidală umedă.

Aplicînd această metodă de corecție, instalația obișnuită de preparare a concentratelor emulsionabile trebuie să cuprindă un reactor racordat la vasele de măsură respective, în care să existe posibilitatea realizării cantității Q și circuitele cu pompele respective, necesare pentru amestecarea șarjelor P cu Q, eventual completate cu o moară coloidală.

Secția de produse fitofarmaceutice. Institutul de cercetări chimice — București

Bibliografie

1 Velniceriu A., Simulescu, I. și Ciocan C., În: Rev. Chim. **15**, nr. 5, mai 1964, p. 257.

A. Spiliadis, Melania Hilsenrath şi Georgeta Molău

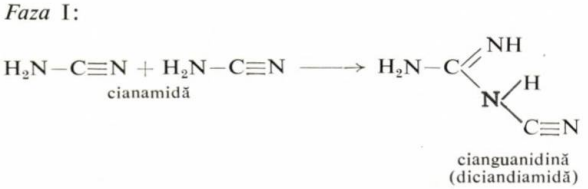
STUDIU PRIVIND SINTEZA BICARBONATULUI DE AMINOGUANIDINĂ

Prezentarea comparativă a datelor din literatura de specialitate

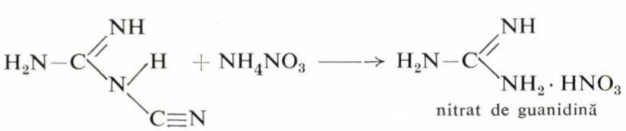
Conform datelor din literatura de specialitate, există două metode de preparare a bicarbonatului de aminoguanidină care pot fi luate în considerație din punct de vedere tehnologic.

Una dintre metode [1, 2, 3] se bazează pe obținerea nitratului de guanidină din cianguanidină (care se prepară la rîndul ei din cianamidă), trecerea nitratului în nitroguanidină cu zinc și acid acetic, conform reacțiilor:

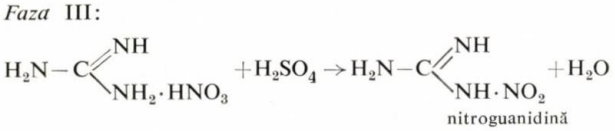
Faza I:



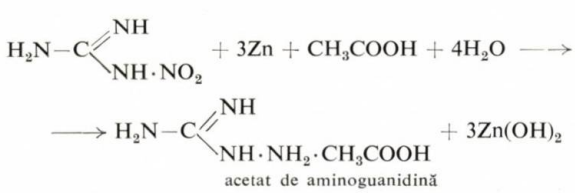
Faza II:



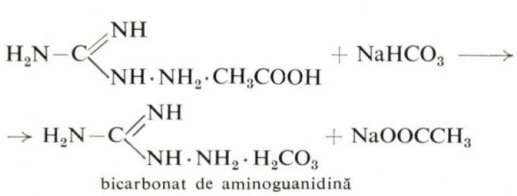
Faza III:



Faza IV:



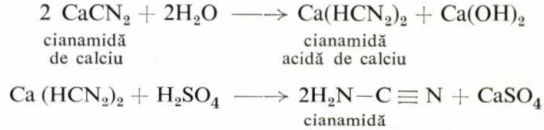
Faza V:



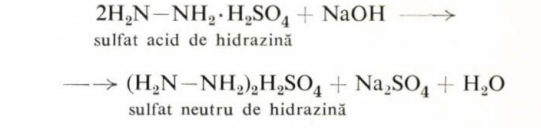
Această cale, conform indicațiilor bibliografice arătate, comportă trei faze, are randamente mici (circa 47—48% față de diciandiamidă) și în plus nitratul de guanidină prezintă pericol de explozie [4].

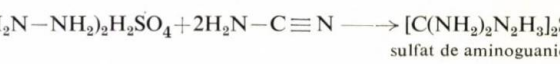
Calea a doua, conform indicațiilor din literatura de specialitate [5, 6, 7], se realizează prin condensarea sulfatului neutru de hidrazină cu cianamidă, conform ecuațiilor:

Faza I:

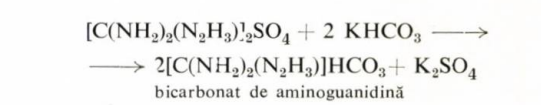


Faza II:





Faza III:



Se observă că în faza I are loc obținerea cianamidei din cianamidă de calciu, în faza a II-a se efectuează două operații în același vas consecutiv (neutralizarea sulfatului acid de hidrazină și condensarea propriu-zisă), iar în faza a III-a are loc precipitarea bicarbonatului de aminoguanidină.

Din punct de vedere tehnologic, cele două metode arătate diferă între ele, între altele, prin numărul de faze.

Prepararea cianamidei trebuie efectuată pentru ambele căi și poate fi inclusă în fluxul tehnologic fără a constitui o fază separată.

Faza de precipitare ca bicarbonat este de asemenea comună ambelor metode.

Dacă ținem seamă și de faptul că la metoda a doua neutralizarea sulfatului acid de hidrazină se face în același vas, ca o operație secundară premergă-

toare condensării, putem considera că metoda a doua are numai o fază, și anume condensarea, în timp ce prima cale, după cum s-a arătat, include trei faze principale.

În plus, pe lîngă simplitatea tehnologică, procedeul al doilea prezintă și un randament superior (față de sulfatul acid de hidrazină total introdus în reacție) de circa 80—90%.

Superioritatea evidentă a celei de-a doua metode față de prima a determinat să fie considerată ca linie principală pentru studiul nostru. Aceasta a fost necesară pentru punerea la punct a condițiilor de reacție optime, în vederea obținerii unor cifre maxime de conversie și randament și a unui timp de reacție minim.

Pentru a sublinia necesitatea acestui studiu, se redau în continuare cîteva dintre dezavantajele rețetelor din literatura de specialitate care lucrează după metoda a doua, de condensare a sulfatului de hidrazină cu cianamidă.

Astfel, în aceste rețete se indică, între altele, condițiile de lucru la pH = 4—6 și la temperatura de 90—100°C.

În cazul [5] în care se lucrează la pH = 4 și la o temperatură de reacție de 90°C, viteza de reacție este mică, timpul de reacție lung (circa 24 ore), iar randamentul față de sulfatul acid de hidrazină introdus inițial este sub 85% (conversia sulfatului de hidrazină nu este indicată).

În cazul [6, 7] în care pH-ul este 5—6 și temperatura de reacție 100°C, viteza de reacție într-adevăr crește (timp de reacție 6 ore), dar conversia și randamentul scad, din cauza degradării cianamidei. Descompunerea este determinată de temperatura de 100°C. Prin descompunere rezultă amoniac, care ridică treptat pH-ul la valori mai mari decît 8,5, iar acestea în continuare accentuează degradarea.

Față de dezavantajele arătate și existente în rețetele indicate în literatura de specialitate, studiul nostru a reușit să realizeze (așa cum se va arăta în continuare) o conversie a sulfatului acid de hidrazină de 95—96%, un randament de 95—96% față de sulfatul acid de hidrazină reacționat și un timp de reacție minim (30—60 min).

Studiul condițiilor de reacție

1. Rețeta de bază pe care s-a axat studiul nostru constă în principiu din următoarele operații:

— prepararea soluției apoase de cianamidă de circa 4% concentrație;

— introducerea sulfatului acid de hidrazină în soluția de cianamidă. Se obține o suspensie cu pH < 3,5;

— menținerea amestecului la o anumită temperatură și la un anumit pH, sub agitare, pînă la obținerea unei cifre maxime de conversie;

— răcirea masei de reacție la temperatura de +10°C și precipitarea bicarbonatului de aminoguanidină cu $NaHCO_3$. Turta de bicarbonat de aminoguanidină, obținută prin filtrare, se poate utiliza la prepararea 3-amino-1,2,4-triazolului.

2. Pentru determinarea cifrei de conversie s-a utilizat următoarea metodă de control. Se ia o probă din masa de reacție, la un moment dat, în care se precipită bicarbonatul de aminoguanidină prin adăugare de $KHCO_3$ (circa 23% față de apă), se filtrează și se spală cu o anumită cantitate de apă. Filtratul care conține hidrazina nereacționată și bicarbonatul de aminoguanidină corespunzător solubilității lui reduse în apă se tratează cu acid sulfuric și se dozează hidrazina totală (nereacționată și cea rezultată din aminoguanidină) prin metoda iodometrică. Pentru exactitate, pe o probă oarbă, se determină cifra corespunzătoare bicarbonatului de aminoguanidină, care trece în soluția apoasă datorită solubilității lui reduse și se introduce în calcul.

Cifra de conversie astfel determinată reprezintă procente de hidrazină reacționată din hidrazina totală introdusă inițial. Ea se calculează după relația:

$$C\% = P - \frac{(N - M) - 5{,}84 \cdot 0{,}0195 \cdot G_1 \cdot 100}{G_2 \cdot P}$$

în care:

C reprezintă procente de sulfat acid de hidrazină reacționată, %;
P — sulfatul acid de hidrazină introdus în reacție, g;
N — soluția de iodat de potasiu 0,1n, ml;
M — $\frac{\text{soluția tiosulfat de sodiu } 0{,}3\ n}{2}$, ml;
G_1 — masa de reacție, g;
G_2 — proba de analizat, g;
5,84 — iodat de potasiu n/10, corespunzător hidrazinei rezultate din hidroliza bicarbonatului de aminoguanidină, trecut în soluția apoasă datorită solubilității lui reduse în apă.

Randamentul se determină pe parcursul reacției (sau pe produsul finit) în probe luate din masă, în care se precipită bicarbonatul de aminoguanidină. Turta se tratează cu acid sulfuric pentru a trece aminoguanidina în hidrazină, care se dozează prin metoda iodometrică. În felul acesta se determină randamentul, ca procente bicarbonat de aminoguanidină rezultate la un moment dat din hidrazina reacționată, după relația:

$$R\% = \frac{(N - M) + 5{,}84 \cdot 0{,}0204 \cdot G_1 \cdot 100}{G_2 \cdot R_1}$$

în care:

R este randamentul practic în bicarbonat de aminoguanidină față de sulfatul acid de hidrazină reacționat, %;
N — soluția de iodat de potasiu 0,1 n, ml;
M — $\frac{\text{soluția de tiosulfat de sodiu } 0{,}3\ n}{2}$, ml;
G_1 — masa de reacție, g;
G_2 — proba de analizat, g;
R_1 — randamentul teoretic, g;
5,84 — idem ca la conversie.

3. În figura 1 se redă variația cifrei de conversie, în decursul procesului, în funcție de temperatura de reacție și pH-ul existent în masa de reacție.

Din compararea curbelor corespunzătoare la diverse condiții de reacție se vede clar cum temperatura și *p*H-ul soluției influențează preponderent conversia, acționînd asupra stabilității cianamidei introduse în reacție.

a. În cazul în care se lucrează la temperatura de 90°C și la un *p*H = 3,5—4, menținut în tot timpul reacției (curba *1*), timpul necesar pentru atingerea unei cifre maxime de conversie este de 5 ore. Viteza de reacție este mică, și anume mai mică decît viteza de degradare a cianamidei. Ea se descompune, la *p*H-ul puternic acid și la fierbere, pînă la amoniac, trecînd prin uree. Prin această degradare, desigur cifra maximă de conversie atinsă este de numai 51% (pierdere de cianamidă), iar randamentul calculat față de sulfatul acid de hidrazină reacționat este de 94—96%.

Cifra aceasta de randament, precum și cele de la încercările următoare ne arată că aminoguanidina nu este afectată de diversele condiții de reacție. De asemenea, randamentul de 94—96% și conversia de 51% determinate de noi la acest *p*H arată că cifrele din literatura de specialitate nu sînt corespunzătoare.

Reacția s-a efectuat la un raport molar sulfat acid de hidrazină: cianamidă de 1 :1,35, iar concentrația sulfatului acid de hidrazină în apă este de circa 10%. În ceea ce privește *p*H-ul de 3,5—4, acesta s-a realizat la introducerea sulfatului acid de hidrazină în soluția apoasă de cianamidă de 4% concentrație și s-a menținut la această valoare prin adăugare de soluție apoasă de acid sulfuric în decursul reacției.

De asemenea trebuie precizat că la această șarjă, ca și la toate celelalte, prin *cifră maximă de conversie* se înțelege cifra maximă (dar nu neapărat mare) și constantă la care se ajunge prin determinări în probe luate succesiv din masă în decursul reacției. Desigur că această cifră maximă și constantă poate avea valori mari (viteză mare de reacție și viteză mică de degradare) sau valori mici (viteză mică de reacție și viteză mare de degradare).

În cazul încercărilor menționate, corespunzătoare curbei *1*, cifra de conversie este mică și se atinge într-un timp relativ scurt, deoarece degradarea cianamidei este pronunțată și rapidă, și nu pentru că viteza de reacție ar fi mare.

b. În cazul în care se lucrează la temperatura de 90°C și la un *p*H = 5—6 (curba *2*), menținînd celelalte condiții ca la punctul *a*, timpul de reacție necesar pentru atingerea unei cifre maxime de conversie este de 7 ore. În aceste condiții, viteza de reacție și viteza de degradare a cianamidei capătă valori mici.

Se menționează faptul că *p*H = 5—6 se realizează prin operația de trecere a sulfatului acid de hidrazină la sulfat neutru de hidrazină cu $NaHCO_3$ și că acest *p*H se menține, în tot timpul reacției (la temperatura de 90°C), la valoarea de 5—6, fără a mai fi necesară corectarea pe traseu.

c. Dacă se ridică temperatura la 100°C (reflux), la un *p*H inițial = 5—6 (curba *3*) se observă o creștere remarcabilă a vitezei de reacție. Timpul necesar pentru a atinge o conversie maximă este de 30—60 min, ceea ce arată o creștere a vitezei de reacție, dar cifra de conversie este micșorată (de la 93% la circa 84%). În plus, se remarcă faptul că *p*H-ul, care inițial era 5—6, în timpul reacției devine alcalin (> 8,5) și masa prezintă o degajare accentuată de amoniac.

Cele menționate arată că la 100°C au loc o creștere remarcabilă a vitezei de reacție și o creștere accentuată a vitezei de degradare a cianamidei. Procesul de degradare (determinat inițial de temperatură) duce la creșterea *p*H-ului, iar acesta la rîndul lui, printr-un efect preponderent, mărește viteza de degradare. Conversia scăzută (< 84%) se explică prin dispariția unei cantități de cianamidă (la uree și mai departe la amoniac).

Randamentul de 94—96%, obținut de noi și calculat față de sulfatul acid de hidrazină reacționat, arată că indicațiile din literatura de specialitate privind obținerea unui randament de 88—90% calculat față de sulfatul acid de hidrazină total introdus sînt eronate.

d. Pentru a verifica cele remarcate la încercările de la punctul *c*, s-au efectuat încercările corespunzătoare curbei *4*, cu următoarele caracteristici: realizarea unui *p*H inițial de 5—6, prin tratarea sulfatului acid de hidrazină cu $NaHCO_3$ și menținerea acestui *p*H la această valoare, pe tot traseul șarjei, prin adăugare treptată de acid sulfuric. Restul condițiilor de reacție au fost aceleași (inclusiv temperatura de reacție de 100°C).

În aceste condiții, așa cum era de așteptat, conversia maximă a crescut la circa 87—88%, randamentul fiind de asemenea de 94—96%, datorită faptului că, la *p*H slab acid, viteza de degradare a cianamidei este minimă, chiar la temperatura de 100°C.

e. În încercările următoare (curba *5*) s-au verificat viteza de reacție și viteza de degradare pentru temperatura de 100°C și la *p*H = 7.

Se remarcă o creștere mică a vitezei de reacție (alura curbei *5* față de curba *4*) și o micșorare accentuată a vitezei de degradare. Se obțin o conversie de circa 88—90% și un randament de 94—96%. Încercările acestea au confirmat cele arătate la punctul *c*, cu privire la creșterea vitezei de reacție în funcție de creșterea *p*H-ului.

f. Rezultatele obținute la încercările de la punctele *a*, *b*, *c*, *d*, *e* duc la concluzia că o creștere a *p*H-ului (la temperatura de reflux) determină o mărire substanțială a vitezei de reacție și că există o limită superioară a *p*H-ului peste care viteza de degradare a cianamidei capătă valori prea mari.

Aceasta a determinat stabilirea unor condiții de reacție cu viteză maximă de reacție și viteză minimă de degradare. Pentru a realiza aceasta, s-a utilizat o substanță-tampon care să mențină *p*H-ul slab alcalin în tot timpul reacției. Încercările efectuate au arătat că *p*H-ul de 7,2—7,3 este un *p*H optim, la temperatura de reflux. Acest *p*H s-a realizat prin utilizarea acidului boric în diverse concentrații.

Reglarea inițială a *p*H-ului, prin neutralizarea sulfatului acid de hidrazină cu $NaHCO_3$, se face tot la valoarea 5—6. Înainte de a ridica temperatura la reflux, se adaugă în masă, sub agitare, acidul boric în proporție de 5% față de apă (curba *6*), ceea ce revine la circa 1:2 părți în greutate acid boric: sulfat acid de hidrazină. Inițial, cînd se ajunge la reflux,

are loc o degradare a cianamidei în proporţie foarte mică. Alcaliile rezultate nu mai pot crea un *p*H alcalin, favorabil unei degradări mai accentuate, pentru că sînt tamponate de acidul boric. În felul acesta, lucrînd cu concentraţia de 5% acid boric, se realizează un *p*H de 7,0—7,2, la temperatura de reacţie maximă de 100°C.

Viteza de reacţie creşte foarte mult, conversia maximă se atinge în 30—60 min şi are valoarea de circa 93—94%, iar randamentul de 95—96%. Aceasta arată o reducere la minimum a vitezei de degradare.

O modificare a concentraţiei de la 5 la 3% faţă de apă (deci în proporţie de circa 1 : 3,2 părţi în greutate de acid boric: sulfat acid de hidrazină) aduce o ameliorare a rezultatelor precedente. Se obţin o conversie (curba *7)* de circa 95—96% şi un randament de 95—96%. Se realizează un *p*H constant de 7,2—7,3.

Încercările efectuate cu proporţii mai mici de 3% acid boric nu mai au eficacitatea concentraţiei de 3%.

Pentru a verifica rolul pe care îl are acidul boric, s-au efectuat încercări în care s-au utilizat, în locul acestuia, alte substanţe-tampon.

Încercările efectuate cu un amestec de fosfat monopotasic şi fosfat disodic ($KH_2PO_4 + Na_2HPO_4$), cu care s-a realizat acelaşi *p*H de 7,2—7,3 (dar cu consumuri mari), au avut ca rezultat aceleaşi cifre de randament şi conversie, obţinute în acelaşi timp de reacţie. Aceasta arată că acidul boric lucrează numai ca o substanţă-tampon, şi nu ca un stabilizator direct al cianamidei. El creează un *p*H la care viteza de reacţie este mult mai mare decît cea de degradare, ceea ce permite atingerea unei cifre mari de conversie. De asemenea, *p*H-ul creat prin adăugarea acidului boric permitea realizarea unei viteze de degradare minime.

Reţeta definitivă *

Într-un vas de V2A de 20 l se introduc 472,5 g cianamidă 100% (11,25 moli), sub forma a 11,5 l soluţie cianamidă de circa 4% şi cu un *p*H = 5—6. Peste această soluţie se introduc 1,082 kg sulfat acid de hidrazină 100% (8,3 moli) sub formă de 1,164 kg sulfat acid de hidrazină produs tehnic de 93% puritate. Se utilizează un raport molar de 1 : 1,35 sulfat acid de hidrazină: cianamidă şi o concentraţie în soluţie apoasă de 9,8% în sulfat acid de hidrazină. După adăugarea acestor reactanţi *p*H-ul suspensiei este mai mic de 3,5. Se adaugă peste această suspensie, treptat, sub agitare, circa 800 g bicarbonat de sodiu solid. Adăugarea se face cu atenţie pentru că masa înspumează puternic şi se opreşte atunci cînd se atinge *p*H = 5—6. În acest moment suspensia trece în soluţie prin faptul că sulfatul acid de hidrazină a fost neutralizat la sulfat neutru de hidrazină, uşor solubil în apă.

După această reglare a *p*H-ului se mai adaugă circa 340 g acid boric 100% (circa 3% faţă de apă).

Se încălzeşte la reflux timp de 30—60 min, cînd *p*H = 7,2—7,3. Masa de reacţie se prezintă ca o soluţie slab colorată în galben.

* Reţeta aceasta face obiectul unui brevet al R.P.R.

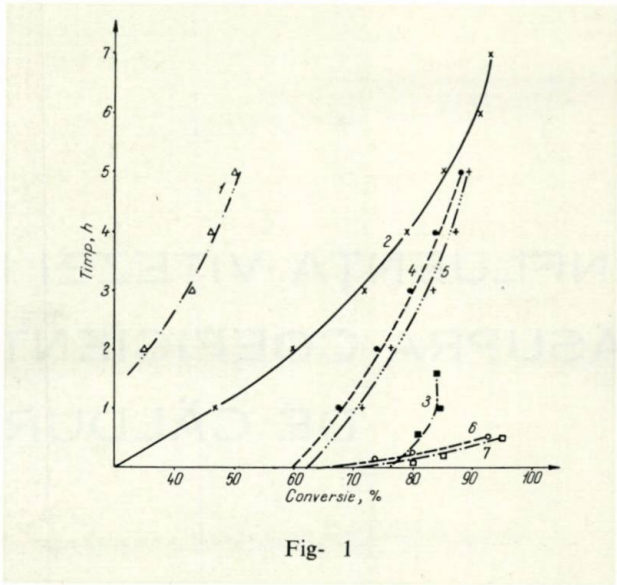


Fig- 1

Se răceşte şi se filtrează soluţia de sulfat de aminoguanidină de sărurile precipitate în foarte mică proporţie. Filtratul se purifică cu cărbune la circa 80°C.

Soluţia clară şi slab colorată, obţinută prin purificare cu cărbune, se tratează la cald cu circa 1 200 g bicarbonat de sodiu. Prin răcire la circa 10°C precipită, în decurs de circa trei ore, bicarbonatul de aminoguanidină sub formă de cristale albe. Se filtrează. Se obţin 1 600 g turtă de bicarbonat de aminoguanidină, cu o concentraţie de 63% produs, adică 1 050 g bicarbonat de aminoguanidină 100%, restul fiind apă şi bicarbonat de sodiu. Randamentul faţă de sulfatul acid de hidrazină consumat este de circa 96% la o conversie de circa 96%.

Produsul astfel obţinut poate fi trecut, sub formă de turtă, la prepararea 3-amino-1,2,4-triazolului.

Concluzii

Se prezintă un studiu privind sinteza bicarbonatului de aminoguanidină prin condensarea cianamidei cu sulfat neutru de hidrazină. Se arată modul cum variază conversia, randamentul şi timpul de reacţie în funcţie de condiţiile de reacţie.

S-au realizat o conversie de 95—96%, un randament de 95—96% şi un timp de reacţie minim de 30—60 min prin adăugarea acidului boric ca substanţă-tampon în masa de reacţie. Fără această substanţă-tampon, care menţine *p*H = 7,2—7,3, are loc, la temperatura de reacţie de 100°C, degradarea cianamidei la amoniac, care în continuare intensifică procesul de degradare, micşorînd simţitor conversia şi mărind timpul de reacţie.

Bibliografie

1. * * * În: Organic Syntheses, I, 1951, p. 399.
2. * * * În: Organic Syntheses, I, 1951, p. 302.
3. * * * În: Organic Syntheses, III, 1955, p. 73.
4. * * * În: Patent rusesc 106838, 1957.
5. * * * În: Patent francez 1241151, 1960.
6. * * * În: Inorganic Syntheses, III, 1950, p. 45—47.
7. * * * În: BIOS, nr. 1 153, p. 348.

INFLUENŢA VITEZEI MEDIULUI GAZOS ASUPRA COEFICIENTULUI DE SCHIMB DE CĂLDURĂ ÎN STRAT FLUIDIZAT

Conform legilor fundamentale ale transmiterii căldurii prin convecţie, viteza mediului gazos trebuie să aibă o influenţă deosebită asupra coeficientului de schimb de căldură în strat fluidizat. Majoritatea cercetărilor experimentale efectuate în diferite ţări au confirmat acest lucru, arătînd că viteza agentului de fluidizare are o influenţă pozitivă asupra coeficientului de schimb de căldură [3]. În unele lucrări, însă [1, 2], sînt publicate rezultate după care coeficientul de schimb de căldură nu depinde de viteza agentului de fluidizare. Aceste rezultate sînt, fără îndoială, greşite.

Dintre cercetările experimentale efectuate în această direcţie pînă în momentul de faţă, în mod deosebit reţin atenţia cele

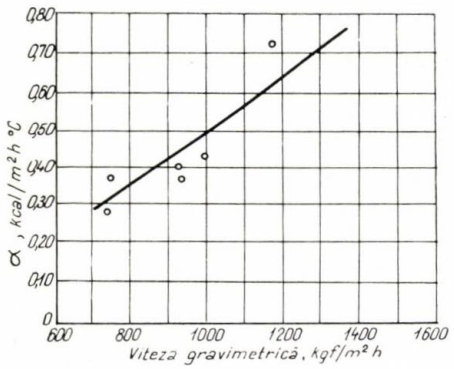


Fig. 1. Agent de fluidizare aer; purtător de căldură solid: nisip cuarţos d_e = 0,56 mm; înălţimea stratului H = 60 mm.

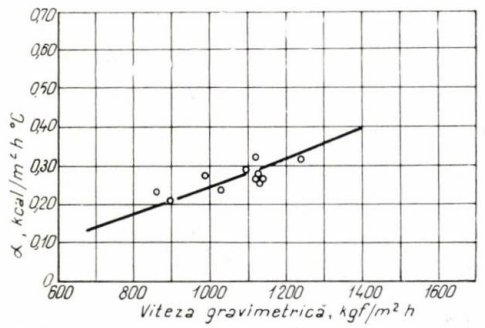


Fig. 2. Agent de fluidizare aer; purtător de căldură solid: nisip cuarţos d_e = 0,56 mm; înălţimea stratului H = 80 mm.

făcute de Şarlovskaia [4] pentru un domeniu foarte larg de variaţie a numărului Reynolds (Re = 30—2 200). Întrucît în aceste cercetări viteza agentului de fluidizare a variat în limite relativ reduse (de la 1,5 pînă la 7,0 m/h), domeniul larg de variaţie a numărului Reynolds a fost obţinut, în principal, prin mărirea dimensiunii particulelor solide. Diametrul echivalent d_e al particulelor solide a variat de la 0,834 mm, pentru nisipul cuarţos, pînă la 8,9 mm, pentru bilele de porţelan.

Pe baza rezultatelor obţinute, în coordonate logaritmice Nu—Re—punctele experimentale au descris o familie de drepte cu o distribuţie caracteristică, în trepte, unghiul de înclinare a dreptelor faţă de orizontală micşorîndu-se cu creşterea numărului Reynolds —, Şarlovskaia a ajuns la următoarele concluzii:

— în condiţiile stratului fluidizat coeficientul de schimb de căldură nu este o funcţie univocă de numărul Reynolds ca în cazul stratului fix;

— cu creşterea vitezei agentului de fluidizare intensitatea schimbului de căldură creşte, însă nu uniform, ci în trepte;

— pentru valori ridicate ale numărului Reynolds influenţa vitezei mediului gazos asupra coeficientului de schimb de căldură se exercită într-o mai mică măsură.

O astfel de dependenţă între coeficientul de schimb de căldură şi viteza mediului gazos este explicată de Şarlovskaia prin apariţia bulelor de gaze în stratul fluidizat, în cazul valorilor ridicate ale numărului Reynolds.

După cum se ştie [5], volumul bulelor de gaze creşte cu creşterea vitezei agentului de fluidizare şi, de asemenea, pe măsura ridicării lor în strat. În consecinţă, stabilitatea şi omogenitatea stratului fluidizat vor scădea cu creşterea vitezei mediului gazos. Particulele mari de purtător de căldură solid vor forma un strat fluidizat stabil şi omogen pentru viteze reduse ale agentului de fluidizare, iar particulele mici — pentru viteze relativ ridicate. În condiţiile existenţei unui strat fluidizat omogen şi stabil posibilitatea apariţiei bulelor de gaze este exclusă şi, deci, dependenţa dintre coeficientul de schimb de căldură şi viteza agentului de fluidizare trebuie să fie exprimată printr-o funcţie univocă.

Tendinţa de atenuare a influenţei vitezei mediului gazos cu creşterea numărului Re, observată de Şarlovskaia, a fost generată nu de creşterea vitezei, ci de neluarea în consideraţie, la prelucrarea datelor experienţelor, a rezistenţei termice interioare a particulelor solide de dimensiuni mari (Şarlovskaia şi-a desfăşurat cercetările în regim cvasistaţionar, în care caz neconsiderarea rezistenţei termice interioare pentru particulele de dimensiuni mari duce la valori ale coeficientului de schimb de căldură mai mici decît cele reale [3]).

În cercetările experimentale efectuate de autor pe o instalaţie de laborator cu fluidizare continuă în regim staţionar [6], a fost studiată influenţa vitezei gravimetrice a mediului gazos (în particular a aerului) asupra coeficientului de schimb

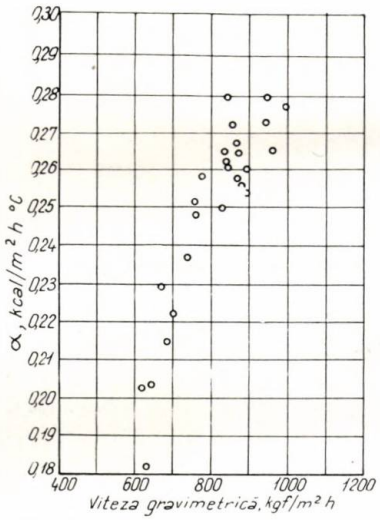


Fig. 3. Agent de fluidizare aer; purtător de căldură solid: catalizator $d_e = 0{,}262$ mm; înălțimea stratului $H = 50$ mm.

de căldură pentru diferite înălțimi de strat și pentru următoarele materiale: nisip cuarțos $d_e = 0{,}56$ mm și catalizator Cu — Ni $d_e = 0{,}262$ mm. Rezultatele experiențelor sînt date în figurile 1 și 2 pentru particule de nisip cuarțos și în figurile 3—5 pentru particule de catalizator Cu—Ni.

După cum rezultă din aceste figuri, cu creșterea (în limitele de existență a stratului fluidizat stabil și omogen) a vitezei gravimetrice a agentului de fluidizare coeficientul de schimb de căldură crește. Dependența dintre coeficientul de schimb de căldură α și viteza gravimetrică ($\gamma_a w_a$) a agentului de fluidizare se exprimă — așa cum a reieșit din interpretarea matematică a datelor experimentale — nu printr-o funcție liniară, ci printr-o funcție de puteri:

$$\alpha \sim (\gamma_a w_a)^n ,$$

în care:

γ_a este greutatea specifică a agentului de fluidizare;

w_a — viteza de lucru a agentului de fluidizare.

Prelucrarea după procedeul celor mai mici pătrate [7] a datelor experimentale obținute, atît de către autor, cît și de către alți cercetători [4], a dus la următoarele valori ale exponentului n:

$n = 1{,}50$, pentru particule de nisip cuarțos;

$n = 1{,}26$, pentru orice particule de material solid.

Observații

1. Deoarece experiențele s-au făcut în regim staționar și cu particule avînd diametrul mai mic de 5 mm, conductibilitatea materialului particulelor nu a fost luată în considerație, întrucît în acest caz ea nu exercită o influență deosebită asupra coeficientului de schimb de căldură [8, 9].

2. Ca viteză de lucru a mediului gazos s-a admis viteza în secțiunea liberă a tubului de fluidizare.

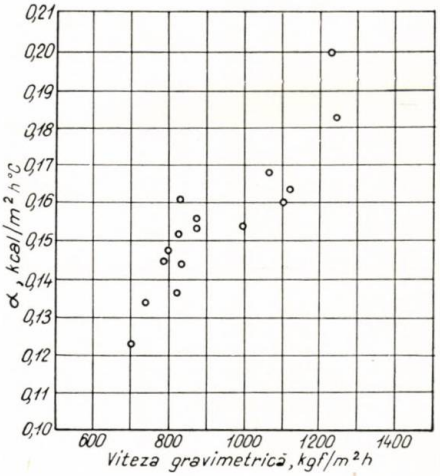


Fig. 4. Agent de fluidizare aer; purtător de căldură solid: catalizator $d_e = 0{,}262$ mm; înălțimea stratului $H = 80$ mm.

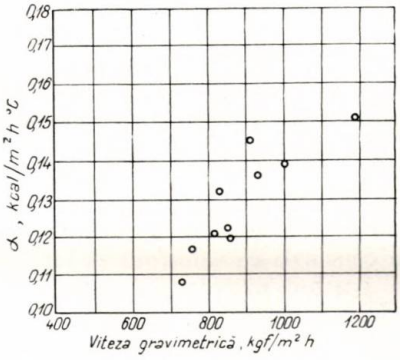


Fig. 5. Agent de fluidizare aer; purtător de căldură solid: catalizator $d_e = 0{,}262$ mm; înălțimea stratului $H = 110$ mm.

Bibliografie

1. Wamsley, W. și Johanson, L. În: Chem. Eng. Progr. **50**, nr. 7, iul. 1954, p. 347—355.
2. Ciborowski, J. și Roszok, J. În: Ing. fiz. jurnal, **2**, nr. 1, ian. 1959, p. 15—24.
3. Pavel, A. În: Petrol și Gaze, **14**, nr. 11, noiemb., 1963, p. 555—562.
4. Șarlovskaia, M. S. În: Kand. diss., AN SSSR, Sibirskoe otdelenie, 1958.
5. Bailie, R. C. și Fan, L.T. și Stewart, J. În: Ind. Engn. Chem., **53**, nr. 7, 1961, p. 567—569.
6. Pavel, A. În: Buletinul Institutului de petrol gaze și geologie, București, XI, 1964, p. 143—162.
7. Batuner, L. M. și Pozin, M. E. Matematiceskie metodî v himiceskoi tehnologhii. Goshimizdat, Moskva — Leningrad, 1955.
8. Ghelperin, I. I. și Kagan, A. M. În: Himiceskaia promîșlennost, nr. 2, febr. 1963, p. 132—135.
9. Batișcev, I. F. În: Trudî Novocerkassovo politehniceskovo instituta, 70/80, **45**, 1957, p. 65—69.

Gr. Socolescu

CUPTORUL CU TREPTE ȘI ȘICANE*

Problema valorificării zăcămintelor de minereuri complexe, care să asigure în perspectivă producția de metale neferoase a țării, a determinat efectuarea unui volum mare de cercetări, cu unele soluții inedite.

Față de complexitatea minereurilor cercetate și mai ales a concrescenței fine a mineralizației, autorul a ajuns la concluzia că valorificarea rațională și economică a acestor zăcăminte impune un procedeu hidrometalurgic, singur în măsură să permită extragerea satisfăcătoare a tuturor elementelor valoroase conținute. Acest procedeu a fost elaborat și anunțat la O.S.I. în anul 1951. Pentru una dintre fazele procedeului, prăjirea sulfurantă, autorul a folosit, în laborator, un cuptor tubular, cu încălzire electrică precis reglabilă.

În interiorul tubului a fost introdusă o nacelă cu materialul de cercetat, iar în timpul încălzirii, deci al reacției, un curent moderat de gaz metan a asigurat o atmosferă perfect reductoare în tub și a antrenat în exterior gazele dezvoltate de materialul din nacelă. Acest procedeu poartă numele de « metoda curentului reductor ».

Urmărind obținerea de randamente ameliorate la transformarea substanței supuse prăjirii și timpi de reacție minimi, s-a ajuns, printre altele, la granularea prin peletizare a materialului în prealabil măcinat fin, înainte de tratamentul termic.

Cercetările efectuate cu această ocazie au dus la elaborarea procedeului de peletizare a oxizilor de zinc Wälz, aplicat la Copșa Mică din anul 1958, procedeu în prezent folosit și în alte țări. Cînd s-a apreciat că încercările de laborator au ajuns la un stadiu suficient de avansat pentru a îndreptăți trecerea cercetării la faza-pilot, s-a pus problema găsirii unui utilaj, care să îndeplinească corect toate funcțiunile cuptorului tubular folosit în laborator, dar să permită prelucrarea în mers continuu a unor cantități de material de sute de kilograme/zi.

Pentru a răspunde acestei cerințe a fost conceput și realizat cuptorul cu trepte și șicane. Acest utilaj este un cuptor-tunel vertical în care materialul coboară prin proprie greutate, alunecînd în timp ce este încălzit indirect, și suferă transformări într-o anumită atmosferă controlată.

Crearea și menținerea atmosferei dorite în zona de reacție se realizează prin trimiterea în acea zonă a unei cantități anumite de gaz necesar reacției. În acest fel s-a realizat și îndepărtarea produsului gazos care poate stînjeni reacția.

Introducerea și evacuarea gazelor în zona de reacție se pot face la diverse niveluri ale cuptorului, deci la diverse stări ale materialului. Circulația materialului și gazelor este arătată în schema din figura 1. Materialul coboară în zig-zag, iar gazul urcă, sau coboară, elicoidal, pătrunzînd în șuvoiul de material în mișcare. Contactul dintre gaz și substanța solidă, în spațiul încălzit din exterior, denumit zonă de reacție, este permanent și nemijlocit.

Întrepătrunderea intimă a gazului cu solidul duce la schimburi foarte active între gaz și solid și are ca rezultat reacții cu timpi de împlinire neobișnuit de reduși.

Productivitatea ridicată a acestui utilaj se datorește și posibilităților de reglare precisă a temperaturii și vitezei de coborîre a materialului.

Primul cuptor realizat, de formă tubulară, a fost construit după următorul principiu: un cilindru separă zona de încălzire (exterioară) de zona de reacție (interioară) (fig. 2). Zona de reacție cuprinde la mijloc spațiul cu trepte și lateral simetric, spațiile cu șicane (două).

Pentru cuptoare mari, la care circulația gazelor trebuie făcută lent, s-a găsit că secțiunea dreptunghiulară este mai favorabilă (fig. 3). Funcționarea cuptorului se poate urmări în schema din figura 4.

Prisma dreptunghiulară $AB—CD—EF—GH$ reprezintă o porțiune din zona de reacție a unui cuptor cu trepte și șicane.

* Anunțat la Oficiul de brevete în anul 1955. Calificat invenție în anul 1962.

Acest element, încălzit exterior la temperatura optimă de reacție, este prevăzut cu orificiile *I* și *K*, prin care se trimite gazul necesar reacției și, respectiv, se evacuează gazul rezultat. Sensul de circulație a gazului de jos în sus, sau de sus în jos, se stabilește experimental, funcție de materialul de prelucrat. Locurile de intrare și ieșire a șarjei sînt etanșe.

La rîndul ei, zona de reacție se împarte în trei subzone: zona șicanelor *A*, *a*, *e*, *E* — *C*, *c*, *g*, *G* și *b*, *B*, *F*, *f* — *d*, *D*, *H*, *h* și o zonă de circulație a materialului solid, al șarjei, *a*, *b*, *f*, *e* — *c*, *d*, *h*, *g*.

În zona șicanelor se află planurile orizontale *l*, *m*, *n*, *o* sau *p*, *q*, *r*, *s* etc., șicanele propriu-zise, care împart spațiul șicanelor pe verticală. Fiecare element de spațiu astfel delimitat are în peretele dinspre zona de circulație a materialului două deschideri triunghiulare *n*, *t*, *v* sau *q*, *w*, *z*.

În zona de circulație a materialului se află treptele α, β, γ, δ sau *q*, *v*, *t*, *w* etc. prinse lateral în pereții verticali ce separă această zonă de zonele șicanelor. Treptele au o înclinare de circa 50°. Ele se reazemă cu muchia de sus de unul dintre pereții exteriori, iar muchia de jos se oprește la jumătatea distanței dintre pereții *ABCD*—*EFGH*. Sub linia de intersecție a treptei cu pereții laterali se află deschiderile triunghiulare care leagă zonele șicanelor de zona în care se mișcă materialul, dar prin care circulă numai gazul.

Se presupune că elementul de cuptor este gol și că prin orificiul *I* se introduce un gaz oarecare în element. Gazul circulă liber în tot elementul și îl umple, după ce a împins spre exterior, prin orificiul *K*, gazul conținut anterior.

Prin secțiunea *c*, *d*, *h*, *g* se toarnă în element material solid sub formă de pelete cu diametrul de 5 mm.

S-a constatat că cele mai bune rezultate se obțin cînd șarja este sub formă de granule cu diametrul de 5 mm și în special cînd aceste granule sînt pelete obținute prin aglomerarea materialului în prealabil fin măcinat. Avantajul măcinării prealabile și al peletizării este și mai marcat în cazul în care materialului de prelucrat trebuie să i se adauge cîteva procente dintr-o substanță anumită, în vederea realizării unei reacții dorite.

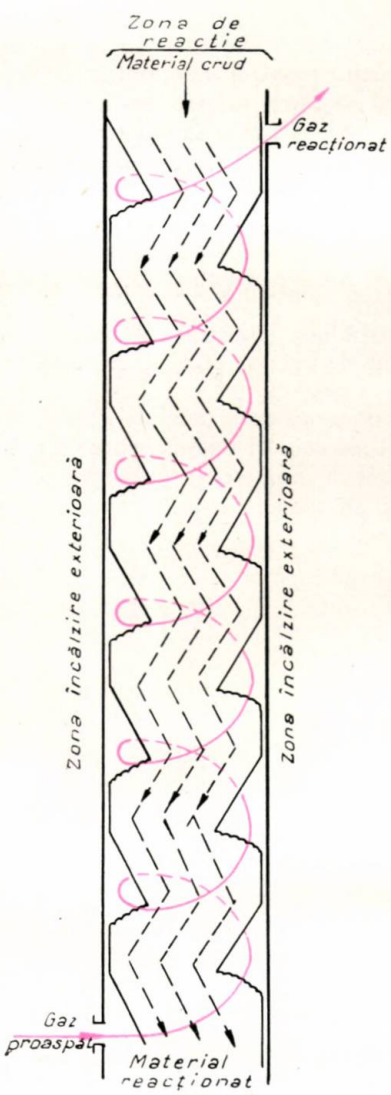


Fig. 1.

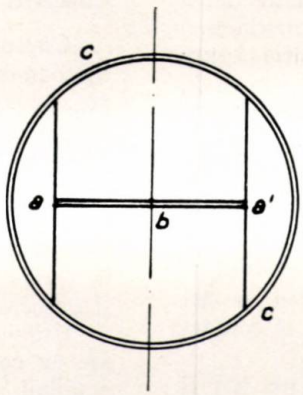


Fig. 2.

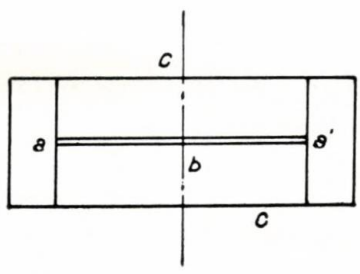


Fig. 3.

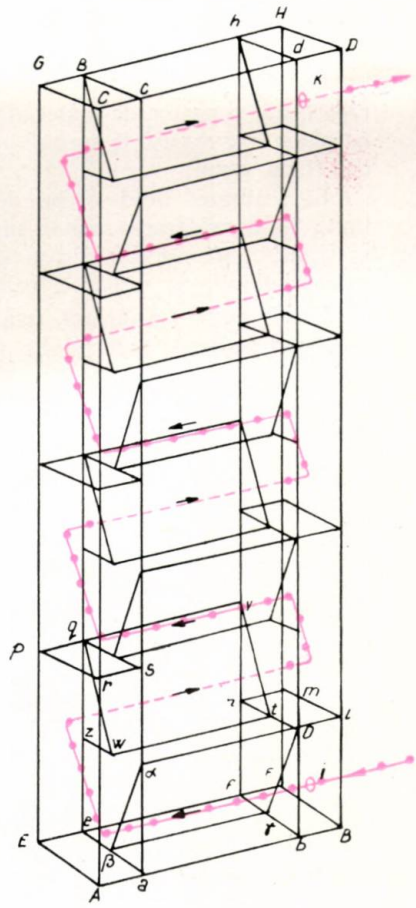


Fig. 4.

Peletele vor umple zona de circulație a materialului *a*, *b*, *f*, *e* — *c*, *d*, *h*, *g*, cu excepția spațiilor de sub trepte. Pe toată lungimea treptelor spațiile acestea au secțiunea ceva mai mare decît deschiderile triunghiulare din pereții interiori ai zonelor șicanelor, cu care se mărginesc la capete, datorită taluzului natural pe care îl ia materialul, pornind de la muchia de jos a treptei, care formează acoperișul spațiului gol.

Cînd elementul este plin cu material, și aceasta este condiția de funcționare a cuptorului, circulația gazului se face obligatoriu pe un anumit drum. Astfel, gazul intrat prin orificiul *I* în spațiul șicanelor nu poate urca în sus din cauza șicanei δ, *l*, *m*, *n*, și atunci trece prin deschiderea triunghiulară *o*, *b*, γ, pe sub treptele α, β, γ, δ, și prin deschiderea triunghiulară *a*, α, β în zona șicanelor *A*, *a*, *e*, *E* — *p*, *q*, *s*, *r*. De aici, gazul pătrunde înapoi în zona circulației materialului, prin deschiderea triunghiulară *w*, *z*, *q*. Aici intră în contact cu șuvoiul de pelete, la o cotă mai joasă decît suprafața *z*, *w*, *t*, *n*, din cauza taluzului natural provocat de muchia *w*, *t*.

Între substanța solidă și gaz are loc reacția corespunzătoare temperaturii, proporției reactanților etc., după care gazul trece mai departe prin deschiderea triunghiulară *n*, *t*, *v* din nou în zona șicanelor, mai urcă o treaptă, trece iar prin zona de circulație a șarjei ș.a., pînă cînd iese din element prin orificiul *K*.

Viteza de circulație a gazului poate fi reglată în limite suficient de largi.

Viteza de circulație a materialului se obține prin variația cantității de material care se evacuează prin gura de descărcare.

La trecerea de pe o treaptă pe alta, șuvoiul se răstoarnă, și partea de material care a fost în contact cu placa este expusă la suprafața șuvoiului, în contact direct cu gazul.

În realitate, fiind vorba de granule, nu pot fi luate în considerare numai suprafețele de contact, ci și întrepătrunderi efective, cît se poate de favorabile îndeplinirii rapide a reacției.

După cum s-a arătat, cuptorul acesta a fost conceput pentru a corespunde prăjirii sulfurante continue în atmosferă reducătoare a minereurilor sulfuroase complexe. Cuptorul a fost însă folosit cu succes și în alte operații metalurgice și chimice. Astfel au fost executate prăjiri clorurante ale cenușilor de pirită cupriferă cu rezultate comparabile cu cele mai bune obținute în alte utilaje.

S-au executat de asemenea prăjiri oxidante ale unui minereu arsenios. Folosirea acestui tip de cuptor în astfel de cazuri permite îndepărtarea, cu recuperare, a sulfului și arsenului din minereu și ridicarea extracției de metal de la 75—80 la peste 95% (procedeu calificat ca invenție 43023/1961). Cuptorul a dat rezultate foarte bune la extragerea mercurului din minereurile de mercur sărace. În acest caz, încălzirea indirectă a fost necesară pentru a obține un volum de gaze de condensat cît mai redus, cu concentrație cît mai ridicată a vaporilor de mercur în aceste gaze.

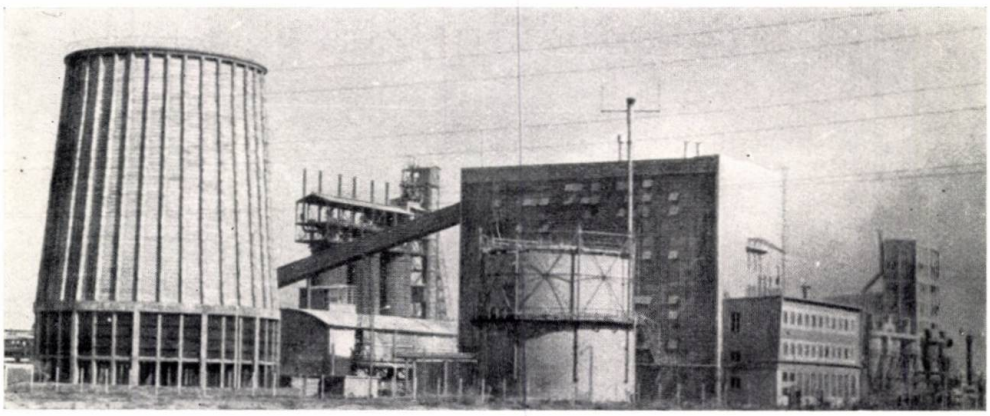
Cuptorul poate fi folosit la prăjirea diverșilor carbonați, la clorurarea zgurelor titanifere, la prepararea triclorsilanului, la fabricarea ultramarinului, la extragerea sulfului din minereuri sărace în sulf, la transformări fizice ale unor substanțe etc.

Concluzii

Cuptorul cu trepte și șicane este un utilaj de tipul tunel vertical, care poate fi menținut la o temperatură anumită și în care se pot realiza reacții continue, conduse cu precizie, prin dozarea substanței solide ce se prelucrează și a gazelor ce participă la reacție. Timpul necesar reacției poate fi respectat cu exactitate. Are încălzirea indirectă și etanșeitate completă la intrarea și evacuarea șarjei. Operațiile în acest cuptor au loc într-un sistem izolat, alimentat și descărcat continuu.

Utilajul se pretează la o automatizare completă, are un consum redus de energie și o uzură minimă, ocupînd un spațiu redus.

Este un utilaj economic, cu o productivitate specifică mare, cu multiple calități tehnice, care permite rezolvarea industrială a numeroase procedee care pînă în prezent nu au avut o soluție tehnico-economică satisfăcătoare.



Vedere de ansamblu de la complexul cuptorului 4 carbid.

T. Bota, D. Sireteanu, M. Panaitescu şi J. Herşcovici

DOZAREA DIACETONALCOOLULUI ÎN PREZENŢĂ DE ACETONĂ

Diacetonalcoolul (DAA), sintetizat prin condensarea aldolică de echilibru a acetonei în prezenţa catalizatorilor bazici, se obţine în concentraţii de 10—20% funcţie de condiţiile de lucru [1].

Dozarea cantitativă prin metode chimice funcţionale obişnuite este laborioasă, iar metodele spectrofotometrice dau erori destul de mari, datorită distanţei mici dintre maximele caracteristice acetonei şi diacetonalcoolului [2].

În nota de faţă se prezintă o metodă de dozare cantitativă colorimetrică pentru DAA alături de acetonă, bazată pe reacţia cu azotat dublu de ceriu^{IV} şi amoniu [3], cu o eroare de ± 2%. În acest scop s-a adoptat o reacţie generală de identificare calitativă a alcoolilor [4].

Principiul metodei constă în măsurarea absorbţiei luminii datorită formării unor complecşi coloraţi în roşu [5, 6], conform reacţiilor:

$$[Ce(NO_3)_6]^{2-} + ROH \rightarrow [CeOR(NO_3)_5]^{2-} + H^+ + NO_3^-$$

$$[Ce(OR)(NO_3)_5]^{2-} + ROH \rightarrow [Ce(OR)_2(NO_3)_4]^{2-} + H^+ + NO_3^-$$

Pentru stabilirea modului de lucru s-au făcut încercări în scopul determinării cantităţilor de reactivi în probă, a intervalului de timp în care colorimetrarea are erori minime şi a influenţei acetonei asupra stabilităţii culorii.

Experimental s-a stabilit că concentraţia $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$, trebuie să aibă valori cuprinse între 3 şi 4%. Cantităţi mai mici de reactiv au o influenţă negativă asupra stabilităţii culorii, iar folosirea cantităţilor mai mari este inutilă.

Încercările efectuate au dus la concluzia de a folosi 0,05—0,25 g diacetonalcool, ceea ce revine la circa 0,5—0,8 g produs în cazul concentraţiilor tehnologice uzuale de diacetonalcool (≃ 10—20%) şi 0,15—0,35 g produs în cazul concentraţiilor înalte de diacetonalcool (≃ 75—95%). Aceste limite reies din tabela 1, în care se observă că erori mai mari se fac la colorimetrarea probelor sub 0,07 g diacetonalcool. La concentraţiile mai mari, eroarea nu depăşeşte ± 2%.

Abaterile au fost raportate la o curbă de calibrare trasată pe un număr mare de etaloane analitice.

Intervalul de timp în care colorimetrarea este corectă variază între 5 şi 8 min de la adăugarea reactivului în proba de analizat, aşa după cum reiese din figura 1.

Colorimetrarea nu se poate face imediat după adăugarea reactivului în proba de analizat, întrucît este necesar un interval de timp de pînă la 5 min pentru stabilirea coloraţiei apărute 4], iar depăşirea timpului de palier duce la erori mari.

Acetona care este prezentă în probele de analiză a diacetonalcoolului este oxidată de reactivi [7] şi introduce erori suplimentare. De aceea, cantitatea de acetonă se caută a fi minimă, iar proba-martor nu se echilibrează cu acetonă, ci cu apă distilată.

Reactivi — aparatură

S-a folosit soluţie 20% de azotat dublu de ceriu^{IV} şi amoniu în acid azotic 4 *n*. Măsurătorile s-au efectuat pe un fotocolorimetru FEK M-1951 cu filtru verde, la cuva de 2 cm.

Modul de lucru

Într-un balon cotat de 25 ml se introduc 1 ml probă de analizat în cazul probelor de diacetonalcool diluat (10—20%) şi 0,15—0,3 g pentru diacetonalcool concentrat (75—95%), 4 ml reactiv — soluţii de azotat dublu de ceriu^{IV} şi amoniu 20% în acid azotic 4 *n* — şi se aduce la semn cu apă distilată. Paralel se pregăteşte o probă-martor folosind aceleaşi cantităţi de reactivi şi se aduce la semn cu apă distilată.

Extincţia se măsoară în intervalul de timp cuprins între 5 şi 8 min de la amestecarea reactivului cu proba.

Pentru obţinerea curbei de calibrare se lucrează în condiţii identice, folosind mai multe etaloane cu titru cunoscut de soluţie apoasă de ~ 2% DAA.

Pentru determinările curente tehnologice, în care se lucrează, după cum s-a specificat, cu probe volumetrice, se calculează

Tabela 1

VARIAŢIA ERORILOR FUNCŢIE DE GREUTATEA PROBEI

Determinarea, nr.	Cantitatea DAA în probă, g	Extincţia	Cantitatea DAA găsită, g	Abaterea, g	Eroarea, %
1	0,0208	0,071	0,0220	+0,0012	+5,80
2	0,0204	0,060	0,0212	+0,0008	+3,95
3	0,0408	0,111	0,0380	−0,0029	−7,10
4	0,0425	0,140	0,0440	+0,0015	+3,55
5	0,0623	0,184	0,0580	−0,0043	−6,90
6	0,0830	0,250	0,0840	+0,0010	+1,20
7	0,1430	0,434	0,1455	+0,0025	+1,76
8	0,1662	0,537	0,1690	+0,0028	+1,67
9	0,2083	0,655	0,2060	+0,0020	−0,92

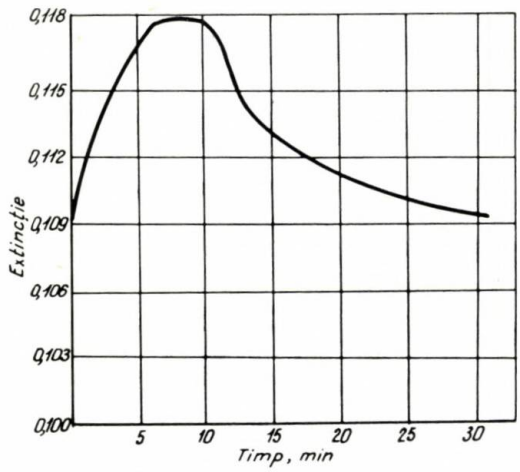


Fig. 1

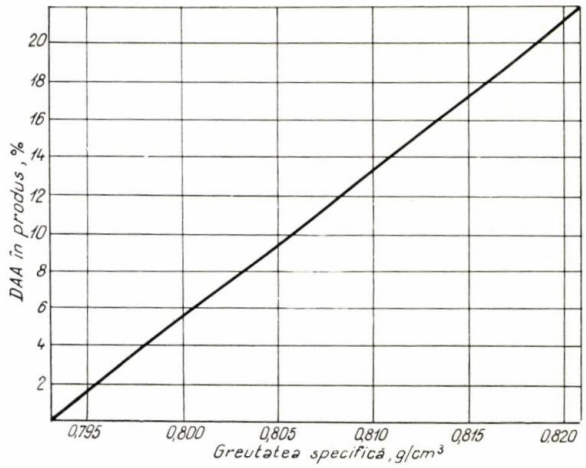


Fig. 2

într-o primă aproximaţie concentraţia, considerînd greutatea specifică a materialului ca fiind 0,800 g/cm³. Valoarea obţinută se introduce în diagrama de corelare (fig. 2) şi se determină greutatea volumului probei introduse recalculîndu-se apoi concentraţia în DAA.

Prin metoda prezentată s-au controlat analitic experienţele de laborator şi producţia experimentală de DAA la Uzinele ICECHIM-Dudeşti.

Institutul de cercetări chimice — ICECHIM, Bucureşti

Bibliografie

1. Herşcovici, J., Bota, T. şi Sireteanu, D. În: Rev. Chim. **15**, nr. 12, dec. 1964, p. 736.
2. Razinski, A. şi Narebska, V. În: Roczn. Chem. **35**, 1961, p. 1 131.
3. Ducke, F. R. şi Smith, A. G. În: Indg. Eng. Chem. Anal Edit. **12**, 1940, p. 201.
4. Reid, V. W. şi Trudove, R. K. În: Analyst **77**, 1952, p. 325.
5. Liman, V. şi Dicko, J. În: Chem. Listy **46**, 1955, p. 1 646.
6. Gaudemaris, G. În: Ann. Chim. **13**, nr. 1, ian. 1956, p. 785.
7. Shorter, J. În: J. Chem. Soc. nr. 5, mai 1962, p. 1 868.

CONSULTEZ LES PUBLICATIONS ROUMAINES

REVISTA DE CHIMIE
PETROL ŞI GAZE
CELULOZĂ ŞI HÎRTIE
MATERIALE PLASTICE

qui vous informent sur les derniers progrés réalisés dans le domaine de la recherche industrielle, de l'élaboration des projets de la technique et de l'organisation des entreprises dans l'industrie chimique de la R. P. Roumaine.

Les revues mentionnées publient les résumés des articles en langue française, russe, anglaise et allemande.
La redaction peut envoyer, sur demande, la traduction intégrale des articles ou des résumés plus amples.

REDACTION: Roumanie, Bucarest, str. Ion Ghica 3
Abonnements par I.I.S.C. CARTIMEX Bucarest, Boîte postale 134—135

N. Z. Bruja

CONTRIBUȚII LA DOZAREA FENOLILOR ÎN MEDIU NEAPOS

I. DETERMINAREA CANTITATIVĂ A SULFATULUI DE METIL PARAAMINOFENOL PRIN TITRARE ÎN MEDIU NEAPOS

Deși titrarea volumetrică a fenolilor ca acizi a constituit mult timp o perspectivă atrăgătoare pentru analiști, din cauza caracterului lor foarte slab acid, toate investigațiile făcute în mediu apos au rămas infructuoase, rezultatele obținute nefiind nici măcar promițătoare.

Influența solventului asupra tăriei relative a acizilor și bazelor, în special în soluții neapoase, era însă demult cunoscută; de aceea, alegerea mediului de titrare trebuie făcută cu discernămînt.

În anul 1948, Moss, Elliott și Hall [1] arătau că fenolii în etilendiamină anhidră se comportă ca acizi de o tărie apreciabilă și pot fi titrați cu baze potrivite. Deși nu au putut găsi un indicator vizual satisfăcător, ei au reușit totuși să titreze cu succes fenolii, folosind metoda potențiometrică pentru detectarea punctului de echivalență al titrării, iar ca reactiv de titrare aminoetoxidul de sodiu în etilendiamină-etanolamină.

De atunci, titrarea fenolilor în solvenți neapoși devine punctul de atracție pentru numeroși cercetători, care elaborează diferite metode de titrare, folosind diverși solvenți și reactivi de titrare.

Katz și Glenn [2] au verificat metoda lui Moss și colaboratorii, ajungînd la aceleași rezultate.

Fritz și Lisicki [3] au titrat în mod satisfăcător fenolii, pe cale potențiometrică, în butilamină, cu metoxid de sodiu. Deși au fost preocupați de găsirea unui indicator potrivit, ei nu l-au putut găsi.

Lucrări mai recente au indicat că fenolii pot fi titrați ca acizi, folosind și indicatori vizuali pentru detectarea punctului de echivalență al titrării.

Azovioletul, deși folosit destul de mult, s-a dovedit că nu este un indicator satisfăcător pentru titrarea fenolilor, deoarece dă un viraj prematur și prelungit.

Cu mai mult succes au fost folosiți *o*-nitroanilina, *p*-nitrobenzenazorezorcinolul și albastrul de timol [4].

Dintre solvenții folosiți ca mediu de reacție pentru titrarea acizilor foarte slabi, etilendiamina — așa cum s-a mai amintit — a fost primul și cel mai mult recomandat, deși prezintă și unele dezavantaje.

Fritz și Lisicki [3] au propus, în 1951, ca solvenți pentru determinarea acizilor foarte slabi folosirea butilaminei și a dimetilformamidei (DMF), deoarece acești solvenți sînt mai puțin bazici decît etilendiamina și au o putere de dizolvare mai mare — în special DMF — asupra fenolilor. Ei au arătat avantajele pe care le prezintă dimetilformamida ca mediu de titrare pentru determinarea produșilor organici cu grupări protolitice, datorită constantei dielectrice mari a acestui solvent.

Dintre bazele cu care se efectuează titrarea acizilor foarte slabi în mediu neapos, metoxizii alcalini, în amestec de metanol-benzen, au fost cel mai mult folosiți. Au mai fost recomandați aminoetoxidul de sodiu [1] și hidroxidul de tetrabutilamoniu [5], acesta din urmă, în special, fiind recomandat de Deal și Wyld pentru a înlătura formarea precipitatelor gelatinoase în timpul titrării, ceea ce face ca virajul în punctul de echivalență să fie mai greu de sesizat.

Deși înlătură formarea precipitatelor, hidroxidul de tetrabutilamoniu prezintă totuși un mare dezavantaj, deoarece la prepararea soluției se folosește ca solvent un amestec de alcool izopropilic cu apă, care îngreuiază detectarea punctului de echivalență.

Mai trebuie amintit că cercetările întreprinse în ultimii ani au stabilit că fenolii substituiți în poziția orto sau para au un caracter acid mai pronunțat decît fenolii nesubstituiți. Grupările —CHO, —CO*R*, —COO*R*, —$CONH_2$ etc. în poziția orto sau para

măresc aciditatea suficient de mult, permiţînd titrarea fenolilor în solvenţi neapoşi chiar în prezenţa indicatorilor vizuali.

★

Metolul este sulfatul de metil paraaminofenol, cu formula structurală $\left[C_6H_4\begin{matrix}OH\\NH\cdot CH_3\end{matrix}\right]_2\cdot H_2SO_4$.

Dintre metodele folosite pînă în prezent pentru determinarea acestui compus amintim doar metoda de dozare gravimetrică ca sulfat de bariu. Deşi corespunzătoare ca precizie, ea este laborioasă, cerînd un timp prea îndelungat pentru efectuarea determinării. Pentru aceste motive şi cunoscînd avantajele metodelor de dozare în mediu neapos, s-au întreprins cercetările noastre pentru a stabili condiţiile optime cu privire la determinarea cantitativă a metolului în mediu neapos.

Principiul metodei

Metoda se bazează pe principiul titrărilor în mediu neapos, folosind ca mediu de reacţie dimetilformamida, iar ca reactiv de titrare metoxidul de sodiu în soluţie metanolbenzenică, în prezenţa albastrului de timol ca indicator.

Partea experimentală

Reactivi :

1) Soluţie 0,1 *n* de metoxid de sodiu în metanolbenzen. Deoarece există mai multe moduri de a prepara soluţia, în continuare se arată modul de preparare folosit. Într-un balon cotat de 1 l se aduc 100 ml metanol anhidru răcit la gheaţă. Se adaugă în mici porţiuni 2,5 g sodiu metalic, răcind continuu. Cînd sodiul este complet dizolvat se adaugă 50 ml metanol anhidru, apoi, puţin cîte puţin, benzen anhidru, pînă la semn. Dacă după dizolvarea sodiului se produce o tulbureală, se mai adaugă metanol pînă se obţine o soluţie limpede.

Tabela 1

Nr. crt.	Luat în lucru, g	Găsit, g	%	Eroare faţă de *M*
1	0,2008	0,2001	99,65	−0,25
2	0,0952	0,0949	99,68	−0,22
3	0,1908	0,1906	99,89	−0,01
4	0,2141	0,2145	100,18	+0,28
5	0,2013	0,2009	99,80	−0,10
6	0,1118	0,1116	99,81	−0,09
7	0,0950	0,0943	99,79	−0,11
8	0,0934	0,0936	100,11	+0,21
9	0,1214	0,1213	99,91	+0,01
10	0,1048	0,1050	100,19	+0,29

$M = 99{,}90$; $S_u = 0{,}06$; $S = 0{,}186$
$\alpha = 0{,}95$; $t_\alpha = 2{,}26$; $A = 99{,}90 \pm 0{,}136$

Observaţii. Soluţia va fi ferită de acţiunea bioxidului de carbon şi a umidităţii în vase de sticlă închise ermetic.

Titrul soluţiei se stabileşte pe acid benzoic.

2) Dimetilformamidă (produsul trebuie să fie complet anhidru, deoarece apa interferă, ducînd la obţinerea unor rezultate mai mari).

3) Albastru de timol, indicator (se dizolvă 0,3 g albastru de timol în 100 ml metanol anhidru).

Tehnica de lucru

O cantitate de aproximativ 0,2 g substanţă cîntărită cu precizie de 0,0002 g se introduce într-un flacon de titrare, se adaugă 20 ml dimetilformamidă încălzind cu atenţie pe flacăra unui bec de gaz pînă la dizolvare (soluţia se îngălbeneşte, devenind, în final, galben-portocalie).

Imediat după dizolvare, se răceşte soluţia în apă rece pînă la temperatura camerei, se adaugă 2—3 picături de soluţie de indicator şi se titrează cu soluţie de metoxid de sodiu pînă la virajul de la galben la verde, luîndu-se toate precauţiile pentru a se evita un contact prea prelungit cu bioxidul de carbon din atmosferă.

Concomitent se face şi o probă-martor.

1 ml soluţie metoxid de sodiu 0,1 *n* corespunde la 0,017219 g sulfat de metil paraaminofenol.

Rezultatele obţinute în cercetările efectuate sînt înscrise în tabela 1.

Discutarea şi interpretarea rezultatelor

În condiţiile de lucru stabilite, metoda propusă, spre deosebire de metodele folosite pînă în prezent pentru determinarea acestui compus, dă rezultate tot atît de precise, avînd însă avantajul că este mult mai rapidă, folosind o aparatură şi o tehnică de lucru extrem de simple.

Concluzii

S-a pus la punct un procedeu de dozare directă a metolului, folosind ca mediu de reacţie dimetilformamida, ca reactiv de titrare metoxidul de sodiu în soluţie metanolbenzenică, iar ca indicator albastru de timol.

Tehnica stabilită este simplă, ea ducînd la obţinerea unor rezultate ale căror erori se încadrează în limitele ±0,30%.

De asemenea poate substitui cu succes laborioasele procedee clasice de analiză, oficializate în norme.

Bibliografie

1. Moss, Elliot şi Hall. În: Anal. Chem. **20**, 1948, p. 784.
2. Katz şi Glen. În: Anal. Chem. **24**, 1952, p. 1157.
3. Fritz şi Lisicki. În: Anal. Chem. **23**, 1951, p. 389.
4. Fritz şi Keen, R. În: Anal. Chem. **25**, 1953, p. 179.
5. Fritz şi Keen, R. În: Anal. Chem. **27**, 1955, p. 47.

PROTECȚIA muncii

Cadrele tehnice din producție, cercetare, proiectare, învățămînt sînt invitate să comunice redacției prin studii, articole, note, informații rezultatele și experiența obținute în domeniul studierii și aplicării normelor de securitatea muncii, în vederea cunoașterii și generalizării acestei experiențe.

STUDIU CRITIC AL METODELOR DE DOZARE A BENZIDINEI ÎN AER ÎN INSTALAȚIILE DE FABRICAȚIE

M. Zamfirescu, Gh. Delinschi și Gh. Tobă

Industria de coloranți organici din țara noastră cunoaște, ca și celelalte sectoare ale industriei, o mare dezvoltare.

În planul de perspectivă al acestui sector important al industriei chimice se prevede construirea unor obiective profilate pe fabricarea coloranților antrachinonici, coloranților de cadă și de noi pigmenți organici.

Această dezvoltare a profilului industrial antrenează în mod firesc și dezvoltarea producției de benzidină, folosită ca intermediar la o serie de coloranți.

Folosirea benzidinei bază la prepararea cauciucului electroizolant a lărgit sfera de utilizare a acesteia și, implicit, a mărit și posibilitatea contactului muncitorilor cu acest produs.

Primele observații legate de apariția tumorilor de vezică la muncitorii care lucrează în industria coloranților au fost făcute de către Rehn în 1895 [1]. Acest autor incriminează β-naftilamina și benzidina ca responsabili ai apariției cancerului. C. G. Gehrmann, J. H. Foulger și A. J. Fleming [2] neputînd provoca experimental decît cu β-naftilamină cancerul de vezică la șobolani au afirmat că numai aceasta este cancerigenă.

Mai tîrziu, S. Spitz și W. Maguigan [3] au demonstrat experimental pe cîini și șobolani că benzidina provoacă tumori canceroase localizate pe vezica urinară.

Ulterior, F. Uebelin și A. Pletscher [4] analizînd pe perioada 1924—1953 fișele a 100 de muncitori bolnavi de cancer de vezică, provenind de la o întreprindere de coloranți din Basel, au stabilit următoarele:

— 25 muncitori au lucrat numai cu β-naftilamină;

— 20 muncitori au lucrat numai cu benzidină;

— 20 muncitori au lucrat numai cu benzidină și β-naftilamină;

— 17 muncitori au lucrat numai cu β-naftilamină și cu alte amine aromatice;

— 9 muncitori au lucrat cu β-naftilamină și din cînd în cînd cu alte amine;

— 6 muncitori au lucrat cu benzidină și din cînd în cînd cu alte amine;

— 3 muncitori au lucrat numai cu alte amine.

Aceste date statistice conduc pe autori la concluzia că β-naftilamina și benzidina sînt principalii responsabili de apariție a tumorilor de vezică. Tot ei afirmau că benzidina poate provoca și alte tumori în organism.

Recent, lucrările lui I. L. Lipkin 1962 [5] confirmă cele stabilite anterior de Uebelin și Pletscher. Autorul, urmărind 116 cazuri de îmbolnăviri profesionale cu tumori ale vezicii urinare, stabilește următoarele:

— 62 cazuri provin datorită acțiunii β-naftilaminei;

— 49 cazuri provin datorită acțiunii benzidinei și dianisidinei;

— 3 cazuri provin datorită acțiunii α-naftilaminei;

— 2 cazuri la care nu s-a putut stabili etiologia bolii.

În felul acesta reiese că cele mai multe îmbolnăviri au fost cauzate de β-naftilamină, urmată de benzidină, α-naftilamină, dianisidină și de derivații acestora. În aceeași lucrare, I. L. Lipkin arată că, datorită acțiunii puternic cancerigene a β-naftilaminei, în U.R.S.S. din 1951 s-a interzis fabricarea ei.

Asupra formării cancerului de vezică, precum și a metaboliților benzidinei, s-au emis în ultima vreme o serie de ipoteze. Urmărindu-se mecanismul de metabolizare al anilinei, s-a dovedit că aceasta suferă în organism o hidroxilare în poziția orto față de gruparea amino, reușindu-se a se identifica ca metabolit în urină ortoaminofenolul. Analog anilinei, o serie de autori au presupus că și în procesul de metabolizare al benzidinei intervine același mecanism. K. Baker în 1960 [6] consideră că 3,3'-dioxibenzidina ar fi produsul de metabolizare al benzidinei, care s-ar face responsabil de acțiunea cancerigenă. Acest fapt a fost experimentat de către autor pe șobolani, iar ulterior, în 1953, tot el a izolat dioxibenzidina în urina muncitorilor care lucrau cu acest produs.

Johnston și Miller [7] presupun că acțiunea cancerigenă s-ar datora produsului conjugat al 3,3'-dioxibenzidinei, și anume 4,4-diamino-3-difenilhidrogensulfat. Troll și Nelson [8], făcînd experiențe pe cîini, au stabilit că metaboliții benzidinei ar fi sulfatul și glucuronatul 3,3'-dihidroxibenzidinei.

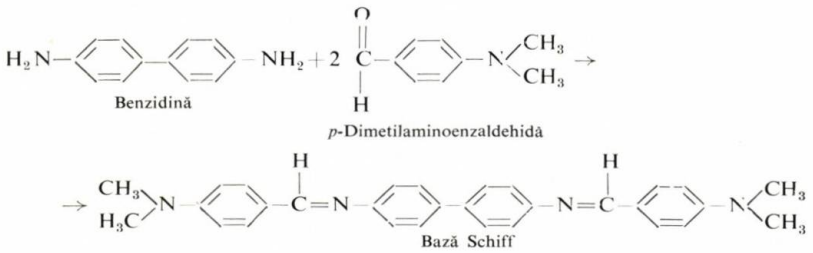
Din cele expuse anterior, reiese că benzidina prezintă un risc crescut de îmbolnăviri profesionale pentru muncitorii care vin în contact cu ea. Pentru aceasta, se impune un control cît mai riguros al atmosferei de lucru atît acolo unde se sintetizează cît și acolo unde ea se întrebuințează ca materie primă.

În lucrarea de față ne-am propus a expune acele metode de dozare a benzidinei în aer care le-am apreciat ca fiind mai sensibile și pe cît posibil specifice. Aceste metode sînt prezentate după datele din literatura de specialitate, cu unele îmbunătățiri, în intenția de a fi cît mai apropiate specificului de investigații ale mediului de lucru.

Metode la baza cărora stau reacții de diazotare și cuplare (cum ar fi metoda cu acidul 2,3-hidroxinaftoic), precum și metodele titrimetrice nu au intrat în sfera experimentărilor noastre datorită faptului că le-am apreciat ca nespecifice și totodată mai puțin precise.

Metoda de dozare cu formare de baze Schiff

Această metodă se bazează pe reacţia benzidinei cu *p*-dimetilaminobenzaldehidă, în urma căreia rezultă o bază Schiff de culoare galben-portocaliu colorimetrabilă [9, 10], a cărei formulă probabilă este:



Reacţia are loc în mediu acid, fapt care este realizat prin însăşi folosirea la recoltare a unei soluţii absorbante de acid acetic glacial.

Reactivii necesari

I. Soluţie 1% de *p*-dimetilaminobenzaldehidă în acid acetic glacial.

II. Acid acetic glacial.

III. Soluţie — standard *A* de benzidină:

— benzidină bază 0,10 g;
— acid acetic glacial la 100 ml.

IV. Soluţie *B* (de lucru):

— soluţie — standard *A* 1 ml;
— apă distilată la 100 ml.

Reactivul *I* trebuie să fie întotdeauna proaspăt preparat, întrucît în timp el îşi modifică culoarea.

Tehnica de lucru

Se recoltează un volum de circa 10 l aer cu o viteză de 200 ml/min printr-un vas microabsorbant care conţine 2 ml acid acetic glacial.

În laborator probele sînt transvazate cantitativ în eprubete gradate, spălîndu-le cu apă distilată pînă la un volum final de 5 ml. Se adaugă apoi 1 ml din soluţia de *p*-dimetilaminobenzaldehidă şi se măsoară extincţiile pe o grosime de strat de 1 cm, folosind filtrul de 460 mμ. Citirile s-au făcut la electrofotometrul Leifo (Leitz) tip S.P.T. 660—35—41.

La efectuarea curbelor de etalonare ne-am folosit de o scară cuprinsă între 0 şi 10 γ-benzidină.

În experimentările noastre am lucrat cu soluţii de 0,5 şi 1% de *p*-dimetilaminobenzaldehidă, iar citirile s-au făcut după 5, 15 şi 30 min, aşa cum rezultă din tabelele 1, 2 şi 3.

Din tabelele 1, 2 şi 3 reiese că timpul optim pentru dezvoltarea culorii este de 5 min, după care raportul dintre concentraţie şi extincţie nu mai este respectat. Întrucît soluţia 1% de *p*-dimetilaminobenzaldehidă în acid acetic prezintă o slabă coloraţie galbenă, metoda s-a experimentat şi în condiţiile folosirii unei soluţii mai puţin concentrate, respectiv 0,5%. În tabelele 4 şi 5 se redau rezultatele în care s-a lucrat în aceste condiţii. După cum reiese din tabelele 4 şi 5, folosirea drept reactiv a unei soluţii de 0,5% *p*-dimetilaminobenzaldehidă nu este indicată.

Rezultatele experimentărilor noastre au arătat că reacţia este sensibilă cu posibilitatea de a decela concentraţii de 2 γ la 5 ml soluţie.

Verificînd specificitatea metodei, s-a constatat că, în condiţiile expuse, anilina, derivaţii fenilendiaminei şi α-naftilaminei dau aceleaşi reacţii de culoare, fapt care limitează aplicarea metodei în cazul prezenţei simultane a benzidinei cu aceşti produşi.

Metoda de dozare cu formare de produşi indaminici

Metoda se bazează pe formarea unui derivat indaminic de culoare albastră, în urma reacţiei dintre benzidină şi clorhidratul de anilină [11]. Aceasta are loc în prezenţa clorurii ferice, care are rol de oxidant.

Indaminele se prepară prin oxidarea amestecului unei *p*-fenilendiamine, conţinînd cel puţin o grupare NH_2, cu o amină aromatică. Oxidarea se face cu clorură ferică, bioxid de plumb sau bicromat de potasiu la rece [12]. Cea mai simplă indamină se obţine prin oxidarea unui amestec de *p*-fenilendiamină cu anilină. Se admite formarea intermediară a chinondiiminei, care adiţionează anilina în poziţia 1,6,

Tabela 1

Nr. eprubetă	Soluţie-standard, ml	Concentraţie benzidină în probă, γ	Acid acetic, ml	Apă, ml	Reactiv, ml	Extincţie		Factor de pantă	Observaţii
						citită	corectată		
0	—	—	2	3	1	0,045	—	—	Extincţii măsurate după 5 min folosind soluţia *p*-dimetil-aminobenz-aldehidă 1%
1	0,2	2	2	2,8	1	0,185	0,140	14,2	
2	0,4	4	2	2,6	1	0,316	0,271	14,7	
3	0,6	6	2	2,4	1	0,453	0,408	14,7	
4	0,8	8	2	2,2	1	0,606	0,561	14,2	
5	1,0	10	2	2,0	1	0,760	0,715	14,0	

Tabela 2

Nr. eprubetă	Soluţie-standard, ml	Concentraţie benzidină în probă, γ	Acid acetic, ml	Apă, ml	Reactiv, ml	Extincţie		Factor de pantă	Observaţii
						citită	corectată		
0	—	—	2	3	1	0,057	—	—	Extincţii măsurate după 15 min folosind soluţia *p*-dimetilaminobenz-aldehidă 1%
1	0,2	2	2	2,8	1	0,179	0,121	15,3	
2	0,4	4	2	2,6	1	0,306	0,249	16,0	
3	0,6	6	2	2,4	1	0,452	0,395	15,1	
4	0,8	8	2	2,2	1	0,600	0,543	14,7	
5	1,0	10	2	2,0	1	0,762	0,705	14,2	

Tabela 3

Nr. eprubetă	Soluţie-standard, ml	Concentraţie benzidină în probă, γ	Acid acetic, ml	Apă, ml	Reactiv, ml	Extincţie		Factor de pantă	Observaţii
						citită	corectată		
0	—	—	2	3	1	0.055	—	—	Extincţiile măsurate după 30 min folosind soluţie *p*-dimetilaminobenz-aldehidă 1%
1	0,2	2	2	2,8	1	0,141	0,086	23,2	
2	0,4	4	2	2,6	1	0,273	0,218	18,3	
3	0,6	6	2	2,4	1	0,410	0,355	16,9	
4	0,8	8	2	2,2	1	0,548	0,493	16,2	
5	1	10	2	2,0	1	0,706	0,651	15,3	

Tabela 4

Nr. eprubetă	Soluție-standard, ml	Concentrație benzidină în probă, γ	Acid acetic, ml	Apă, ml	Reactiv, ml	Extincție citită	Extincție corectată	Factor de pantă	Observații
0	—	—	2	3	1	0,034	—	—	
1	0,2	2	2	2,8	1	0,124	0,090	22,2	
2	0,4	4	2	2,6	1	0,210	0,176	22,3	Extincțiile măsurate după 5 min
3	0,6	6	2	2,4	1	0,310	0,276	21,7	
4	0,8	8	2	2,2	1	0,424	0,390	20,5	
5	1,0	10	2	2,0	1	0,538	0,504	19,8	

Tabela 5

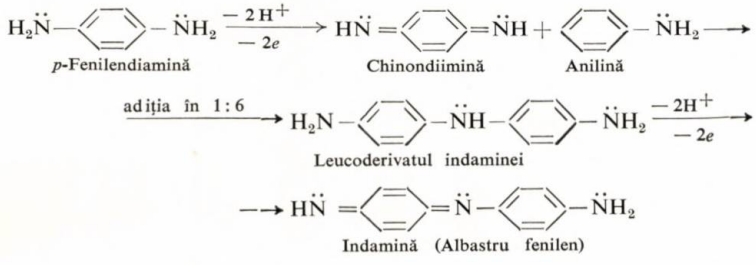
Nr. eprubetă	Soluție-standard, ml	Concentrație benzidină în probă, γ	Acid acetic, ml	Apă, ml	Reactiv, ml	Extincție citită	Extincție corectată	Factor de pantă	Observații
0	—	—	2	3	1	0,025	—	—	Extincțiile măsurate după 30 min
1	0,2	2	2	2,8	1	0,085	0,060	33,3	
2	0,4	4	2	2,6	1	0,185	0,150	26,6	
3	0,6	6	2	2,4	1	0,246	0,221	27,1	
4	0,8	8	2	2,2	1	0,360	0,335	23,8	
5	1,0	10	2	2,0	1	0,482	0,457	21,8	

Tabela 6

Nr. eprubetă	Soluție-standard, ml	Concentrație benzidină în probă, γ	HCl 0,2 *n*, ml	Apă, ml	Reactiv, ml	Extincție citită	Extincție corectată	Factor de pantă	Observații
0	—	—	2	4	1	0,020	—	—	Extincțiile măsurate după 90 min, reactivul preparat conform indicațiilor din literatura de specialitate
1	0,2	2	2	3,8	1	0,130	0,110	18,1	
2	0,4	4	2	3,6	1	0,245	0,225	17,7	
3	0,6	6	2	3,4	1	0,355	0,335	17,6	
4	0,8	8	2	3,2	1	0,462	0,442	18,0	
5	1,0	10	2	3,0	1	0,568	0,548	18,2	

dînd naștere leucoderivatului (dihidroderivatului) indaminei.

Aceasta se oxidează mai departe pînă la indamină conform reacției:



(II)

Presupunem că și în cazul benzidinei reacțiile au loc după același mecanism. Recoltarea probei se face într-un vas microabsorbant care conține 2 ml acid clorhidric 0,2 *n*, cu o viteză de 200 ml/min. Se aspiră 5—10 l aer, în funcție de concentrația benzidinei din zona de lucru.

Reactivii necesari

I. Soluție 1% clorură ferică 2 ml:
- soluție 1,5% clorhidrat de anilină 4 ml;
- apă distilată 50 ml.

II. Acid clorhidric 0,2 *n*.

III. Soluție-standard *A* benzidină:
- benzidină bază 0,10 g;
- acid clorhidric 0,2 *n* la 100 ml.

IV. Soluție-standard *B* (de lucru):
- soluție-standard *A* 1 ml;
- apă distilată 100 ml.

Tehnica de lucru

Probele se transvazează cantitativ în eprubete gradate, spălîndu-se cu apă distilată pînă la un volum final de 6 ml. Se adaugă 1 ml reactiv *I* după care se citesc extincțiile la fotocolorimetru pe o grosime de strat de 1 cm, folosind filtrul de 570 mμ. Încercînd să se reproducă metoda, s-au întîmpinat dificultăți legate de viteza foarte mică de formare a produsului colorat. În condițiile de lucru descrise în literatura de specialitate [11] citirea la fotometru este posibilă numai după un interval de peste o oră.

În tabela 6 se redau rezultatele obținute lucrînd după aceste indicații.

În scopul remedierii acestui inconvenient, am încercat să mărim concentrația soluțiilor de clorură ferică și clorhidrat de anilină folosite la prepararea reactivului *I*, și anume:

a) soluție 15% clorhidrat de anilină;
b) soluție 5% clorură ferică.

S-au luat ca și în prima experimentare 4 ml din soluția de anilină *a* și 2 ml din soluția de clorură ferică *b*, după care am adus cu apă distilată la volum de 50 ml.

În tabela 7 se redau rezultatele obținute cu reactivul elaborat în aceste condiții și folosit la 15 min după preparare.

Lucrînd în aceste condiții, se observă că într-un timp foarte scurt reactivul preparat capătă o culoare verde-albăstruie, iar după cîteva ore se semnalează apariția unui precipitat. Prezența acestuia se datorește fenomenelor de oxidare parțială a anilinei cu clorura ferică.

Pentru a avea o stabilitate în timp a reactivului, după 24 de ore de la preparare, s-a procedat la filtrarea lui, obținînd în felul acesta, prin îndepărtarea precipitatului format, o soluție slab gălbuie stabilă.

În tabelele 8 și 9 se redau rezultatele obținute, folosind acest reactiv, extincțiile măsurîndu-se după 30 și 45 min. Din tabela 9 reiese că timpul optim de dezvoltare a culorii este de 45 min.

Experimentările au arătat că metoda descrisă este sensibilă, putîndu-se decela concentrații de benzidină pînă la 2 γ la 6 ml soluție de analizat.

Cu toate că această metodă este sensibilă, ea prezintă unele dezavantaje, și anume dezvoltarea foarte înceată a culorii, precum și dificultățile legate de prepararea reactivului.

Metoda de dozare a benzidinei cu formare de produși chinoidici

Metoda a fost elaborată de către J. W. Meigs și J. M. Glassman în 1951 [14] și modificată de L. T. Butt și N. Strafford în 1956 [15].

Se presupune că la baza metodei stă reacția de clorurare oxidativă a benzidinei cu cloramina T, cu formarea unui produs chinoidic (halochinonic) de culoare galbenă, și anume dicloriminodifenochinonă [13].

Autorii recomandă ca recoltarea să se facă cu ajutorul a două vase spălătoare montate în serie, conținînd cîte 15 ml soluție acid clorhidric 0,1—0,2 *n*, viteza de aspirare fiind de 0,5 l/min.

Reactivii necesari

I. Soluție 10% cloramină T în apă.
II. Soluție acid clorhidric 0,1—0,2*n*.
III. Cloroform.
IV. Soluție standard *A* de benzidină.

Se dizolvă 0,1 g benzidină bază în circa 30 ml acid clorhidric 0,5 *n* și circa 100 ml apă distilată. Se încălzește ușor și se agită pînă la dizolvare. După răcire se

completează cu apă distilată la volum de 1 l.

V. Soluție-standard *B* (soluție de lucru):

— 50 ml soluție *IV*;
— apă distilată la 500 ml;

1 ml soluție conține 10 γ-benzidină.

Tehnica de lucru

După recoltare, conținutul celor două vase spălătoare se transvazează cantitativ într-un pahar Berzelius de 100 ml, peste care se adaugă 1 ml soluție cloramină *V*. După un repaus de 5 min se trece conținutul într-o pîlnie de separare, se adaugă 5 ml cloroform și se agită. După separarea stratului cloroformic, operația de extracție se mai repetă de două ori cu cîte 2 ml cloroform, reunindu-se extractele. Dacă soluția cloroformică este opalescentă, se adaugă pentru anhidrizare o cantitate mică de sulfat de sodiu anhidru. Se filtrează și se completează cu cloroform la un volum final de 10 ml.

Citirea extincțiilor se face imediat, deoarece produsul colorat este fotosensibil. Pentru stabilirea curbei de etalonare, s-a lucrat pe o scară cuprinsă între 0 și 10 γ-benzidină.

Metoda este destul de laborioasă, deoarece comportă operații de extracție care pot antrena pierderi.

Pentru a simplifica tehnica și a se evita aceste inconveniente s-a experimentat metoda modificată de L. J. Sevarin și J. A. Mahev [16], care folosesc drept lichid absorbant și mediu de reacție acidul acetic glacial.

În aceste condiții, după tratarea probelor cu soluție de cloramină T, apare o coloratie galbenă. Soluția astfel obținută este limpede. În cazul folosirii drept mediu de absorbție a acidului clorhidric 0,2 *n* se obține o soluție opalescentă, fapt care impune efectuarea extracțiilor cloroformice.

Reactivii necesari

I. Acid acetic glacial.

II. Soluție 2% cloramină T (proaspăt preparată).

III. Soluție-standard *A* de benzidină.

Se dizolvă 0,1 g benzidină bază în circa 50 ml acid acetic sub agitare și ușoară încălzire, iar după dizolvare se completează volumul cu acid acetic glacial la 100 ml.

IV. Soluție-standard *B* de benzidină:

— 1 ml soluție-standard *A*;
— apă distilată la 100 ml.

Probele se recoltează în vase microabsorbante, conținînd 2 ml de acid acetic glacial cu un debit de 0,1 l/min.

Tehnica de lucru

Se transvazează cantitativ probele în eprubete gradate, spălîndu-se cu apă pînă la un volum de 5 ml, apoi se adaugă 1 ml soluție cloramină *II*.

Tabela 7

Nr. eprubetă	Soluție-standard, ml	Concentrație benzidină, γ	HCl 0,2 *n*, ml	Apă, ml	Reactiv, ml	Extincție citită	Extincție corectată	Factor de pantă	Observații
0	—	—	2	4	1	0,134	—	—	
1	0,2	2	〃	3,8	1	0,246	0,112	17,9	
2	0,4	4	〃	3,6	1	0,349	0,215	18,6	Extincțiile măsurate după 45 min
3	0,6	6	〃	3,4	1	0,455	0,321	18,7	
4	0,8	8	〃	3,2	1	0,562	0,428	18,7	
5	1,0	10	2	3,0	1	0,664	0,530	18,8	

Tabela 8

Nr. eprubetă	Soluție-standard, ml	Concentrație benzidină, γ	HCl 0,2 *n*, ml	Apă, ml	Reactiv, ml	Extincție citită	Extincție corectată	Factor de pantă	Observații
0	—	—	2	4	1	0,32	—	—	
1	0,2	2	〃	3,8	1	0,132	0,100	20	
2	0,4	4	〃	3,6	1	0,218	0,186	21,5	Extincțiile măsurate după 30 min
3	0,6	6	〃	3,4	1	0,303	0,271	22,5	
4	0,8	8	〃	3,2	1	0,384	0,352	22,4	
5	1,0	10	2	3,0	1	0,482	0,450	22,2	

Tabela 9

Nr. eprubetă	Soluție-standard, ml	Concentrație benzidină, γ	HCl 0,2 *n*, ml	Apă, ml	Reactiv, ml	Extincție citită	Extincție corectată	Factor de pantă	Observații
0	—	—	2	4	1	0,030	—	—	
1	0,2	2	〃	3,8	1	0,131	0,101	19,8	
2	0,4	4	〃	3,6	1	0,235	0,205	19,5	Extincțiile măsurate după 45 min
3	0,6	6	〃	3,4	1	0,339	0,309	19,4	
4	0,8	8	〃	3,2	1	0,442	0,412	19,5	
5	1,0	10	2	3,0	1	0,531	0,501	19,9	

Tabela 10

Nr. eprubetă	Soluție-standard, ml	Concentrație benzidină, γ	HCl 0,2 *n*, ml	Cloramină T 10% ml	Cloroform, ml	Extincție citită	Extincție corectată	Factor de pantă	Observații
0	—	—	30	1	10	0,031	—	—	
1	0,2	2	29,8	1	10	0,122	0,091	21,9	
2	0,4	4	29,6	1	10	0,212	0,181	20,1	Extincțiile măsurate imediat după adăugarea reactivului
3	0,6	6	29,4	1	10	0,303	0,272	22,0	
4	0,8	8	29,2	1	10	0,391	0,360	22,2	
5	1,0	10	29,0	1	10	0,484	0,453	22,0	

Tabela 11

Nr. eprubetă	Soluție-standard, ml	Concentrație benzidină, γ	Apă, ml	Acid acetic, ml	Cloramină, ml	Extincție citită	Extincție corectată	Factor de pantă	Observații
0	—	—	3	2	1	0,040	—	—	
1	0,2	2	2,8	2	1	0,146	0,106	18,8	Extincții măsurate după 5 min
2	0,4	4	2,6	2	1	0,255	0,215	18,6	
3	0,6	6	2,4	2	1	0,362	0,322	18,6	
4	0,8	8	2,2	2	1	0,468	0,428	18,9	
5	1,0	10	2,0	2	1	0,576	0,536	18,6	

Citirea extincţiilor s-a făcut pe electrofotometru Leifo, pe o grosime de strat de 1 cm, folosind filtru de 470 mμ.
Curba de etalonare a fost făcută între 0 şi 10 γ-benzidină, conform tabelei 11. Considerăm că această variantă a metodei, pe lîngă faptul că este sensibilă (permite dozări de 1 γ-benzidină la 5 ml soluţie) prezintă avantajul de a fi simplă şi rapidă. Întrucît aminele aromatice în general prin oxidare duc la formare de produşi de tipul celor descrişi, metoda nu este absolut specifică. Anilina în condiţii similare dă naştere la un produs de culoare roşie-violet. Derivaţii diaminodifenil de asemenea dau reacţii de culoare, în schimb α- şi β-naftilamina nu duc la formare de produşi coloraţi cu cloramina T.

Concluzii

În urma experimentărilor făcute cu metodele descrise se pot face următoarele aprecieri:

1. *Metoda de dozare cu formare de baze Schiff*

Nu este specifică în cazul prezenţei, alături de benzidină, a anilinei, a α-naftilaminei şi derivaţilor fenilendiaminei, ceea ce face ca această metodă să fie limitată. Se subliniază faptul că în cazul folosirii ei va trebui să se ţină seama ca:

a) soluţia de *p*-dimetilaminobenzaldehidă să fie proaspăt preparată, deoarece în timp îşi modifică culoarea;

b) concentraţia optimă a soluţiei de *p*-dimetilaminobenzaldehidă este de 1%;

c) citirea extincţiilor se va face după 5 min de la adăugarea reactivului.

2. *Metoda de dozare cu formare de produşi indaminici*

Rămîne o metodă sensibilă, însă prezintă dezavantaje legate de viteza mică de formare a culorii, precum şi unele greutăţi la prepararea soluţiei folosite drept reactiv. Metoda nu este absolut specifică, întrucît aminele aromatice care ar putea eventual fi prezente alături de benzidină prin oxidare dau reacţii de culoare, modificînd rezultatele.
În cazul folosirii acestei metode se va ţine seamă de observaţiile făcute la capitolul respectiv.

3. *Metoda de dozare a benzidinei cu formare de produşi chinoidici*

Experimental s-a ajuns la concluzia că metoda Strafford, modificată de Sevarin, este mai indicată, întrucît aceasta nu foloseşte extracţia cloroformică. Metoda este sensibilă şi prezintă avantajul de a fi mai simplă şi rapidă.
Ca dezavantaje se menţionează faptul că metoda nu poate fi aplicată în cazul prezenţei simultane a anilinei, care dă cu cloramina T un produs de culoare roşie-violet. De asemenea, derivaţii diaminodifenil dau reacţii de culoare cu cloramina T, în schimb α- şi β-naftilamina nu dau produşi coloraţi cu acest reactiv.
Această metodă rămîne cea mai indicată în investigaţiile de toxicologie industrială, ea putînd fi aplicată atît pentru estimarea benzidinei în aer cît şi pentru dozarea acesteia pe echipamentul de protecţie al muncitorilor.

Bibliografie

1. Rehn, L. În: Arch. Klin. Chir., **50**, 1895, p. 588.
2. Gehrmann, C. G., Foulger, J. G. şi Fleming, A. J. În: Proc. Intern. Congr. ind. med., **9** tn., Congr., London, 1948.
3. Spitz, S., Maguigan, W. şi Dobriner, K. În: Cancer, **3**, 1950, p. 789.
4. Uebelin, F. şi Pletscher, A. În: Schweiz. med. Wochschr., **84**, 1954, p. 917.
5. Lipkin, I. L. În: Ghighiena Truda i Profesionalnie Zabolevanie, **6**, 1962, p. 17–24.
6. Baker, G. K. The carcinogenie activity of dihidroxybenzidine. În: Acta Un. int. Cancr., **7**, 1960, p. 46.
7. Johnston, R. şi Miller, S. Occupational diseases and industrial medicine. W. B. Saunders Company, London, 1961, p. 334.
8. Troll, W. şi Nelson, N. În: Am. Ind. Hyg. Assoc. J., **19**, 1958, p. 499–503.
9. Engelbertz, B. şi Babel, E. Colorimetrische Bestimmung von Diphenylbasen in der Betriebschaft. În: Zentralblatt für Arbeitsmedizyn und Arbeitsschutz, **9**, 1957, p. 211–212.
10. Kolsek, L. şi Novak, N. Dimetilaminobenzaldehide as a reagent for caracterizing of primary aromate amines. În: Anal. Chem., **159**, 1957, p. 113–117.
11. Zawadski, S. Dosage de la benzidine dans l'atmosphère. În: Ochrona pracy, **29**, nr. 10, oct. 1960, p. 3–9.
12. Nenițescu, C. D. Tratat elementar de chimie organică, **II**, ed. 4, Bucureşti, Editura tehnică, 1958, p. 508.
13. Grignard, V., Dupont, G. şi Locquin, R. Traité de chimie organique. Masson & Co. Editeurs, Paris, 1950, nr. 12, p. 357–358.
14. Glassmann, J. M. şi Meigs, J. W. Benzidine and substituted benzidins a microchemical scering for estimation levles of industrial exposure from urine and air samples. În: Arh. ind. hyg. occupational Med., **4**, 1951, p. 519–532.
15. Butt, L. T. şi Strafford, N. Analitycal Methods for the determination of benzidine and 2 naftilamine recomended by A.B.C.M. subcommittee. În: J. Appl. Chem., **6**, 1956, p. 525–539.
16. Sevarin, L. J. şi Mahev, J. A. În: Arch. Ind. Health, **5**, 1955, p. 420–431.

Lucrarea a fost elaborată în cadrul Laboratorului central de toxicologie industrială, Bucureşti.

Mijloace uzuale de stingere a incendiilor în industria chimică

Mijloacele uzuale de stingere a incendiilor în industria chimică sînt: apa, aburul soluţiile apoase de săruri, tetraclorura de carbon, bioxidul de carbon, spumele mecanice sau chimice şi prafurile folosite în acest scop.
Utilizarea celui mai potrivit agent de stingere în condiţiile date determină eficienţa stingerii şi reducerea la minimum a pagubelor materiale.
În cele ce urmează se dau cîteva indicaţii generale cu privire la condiţiile de utilizare a agenţilor enumeraţi.
Astfel, jeturile compacte de apă pot fi folosite la stingerea incendiilor provenite din scăparea accidentală a gazelor sau vaporilor sub presiune, cu condiţia ca presiunea acestora să fie mai mică sau cel mult egală cu presiunea jetului de apă. În acest caz, jetul de apă produce un ecran între orificiul de ieşire a combustibilului şi flacără, cu condiţia ca el să fie aplicat perpendicular pe direcţia de ieşire a gazelor sau vaporilor.
În cazul cînd gazele sau vaporii ies cu o presiune mai mare decît cea a jetului de apă, ecranarea poate fi încercată nu la locul de ieşire a acestora, ci mai departe de ieşire, acolo unde presiunea acestora este mai mică.
În aplicarea acestui procedeu deplasarea jeturilor în salturi poate duce la reîntoarcerea flăcării. Din acest motiv stingerea trebuie să înceapă de la baza instalaţiei, jetul ridicîndu-se uniform şi continuu. La stingerea lichidelor combustibile nemiscibile cu apa, avînd o densitate mai mică decît a acesteia, jeturile de apă compacte pot fi aplicate numai dacă stratul de lichid combustibil are o grosime redusă şi numai în cazul unui lichid care se scurge sau se revarsă. Jeturile de apă se aplică în acest caz începînd de la frontul de scurgere a lichidului aprins şi se deplasează în mod continuu pe orizontală formînd astfel un ecran care împiedică propagarea arderii.
Pentru lichidele combustibile avînd o densitate mai mare decît a apei, pentru a crea un strat izolator între suprafaţa lichidului şi atmosferă, se folosesc jeturi de apă pulverizată, şi nu jeturi compacte.
Pentru stingerea lichidelor combustibile miscibile cu apă, se foloseşte diluţia acestora cu apă. Pentru stingerea incendiilor substanţelor combustibile solide, jeturile de apă trebuie deplasate de la părţile superioare ale zonei de ardere spre părţile inferioare.
Jeturile de apă pulverizată se pot folosi la stingerea gazelor sau a vaporilor numai cînd acestea ies cu o presiune foarte redusă prin orificii.
În cazul lichidelor nemiscibile cu apă, jeturile de apă pulverizată se pot folosi cu rezultate bune mai ales la cele cu temperaturi de inflamabilitate de peste 60°C.
În cazul solidelor, jeturile cu apă pulverizată pot fi folosite cu rezultate bune. De asemenea, ele pot fi folosite la precipitarea fumului rezultat dintr-un incendiu, la dispersarea gazelor şi vaporilor combustibili grei, care ies din recipiente sau din conducte în urma avariilor, la răcirea

substanţelor solide cu tendinţă de autoaprindere etc.

Aburul este un mijloc de stingere a incendiilor prin reducerea concentraţiei oxigenului din aer în zonele de ardere. Rezultatele cele mai bune s-au obţinut cu abur saturat.

La stingerea gazelor şi a vaporilor care ies din orificii, precum şi a substanţelor lichide şi solide de pe o suprafaţă restrînsă, jetul de abur are şi rolul de ecranare. În general, stingerea cu jet de abur se poate aplica la coloane sau conducte cu pericol permanent de incendiu, în care se pot monta de la început conducte cu duze de injecţie spre zona periculoasă.

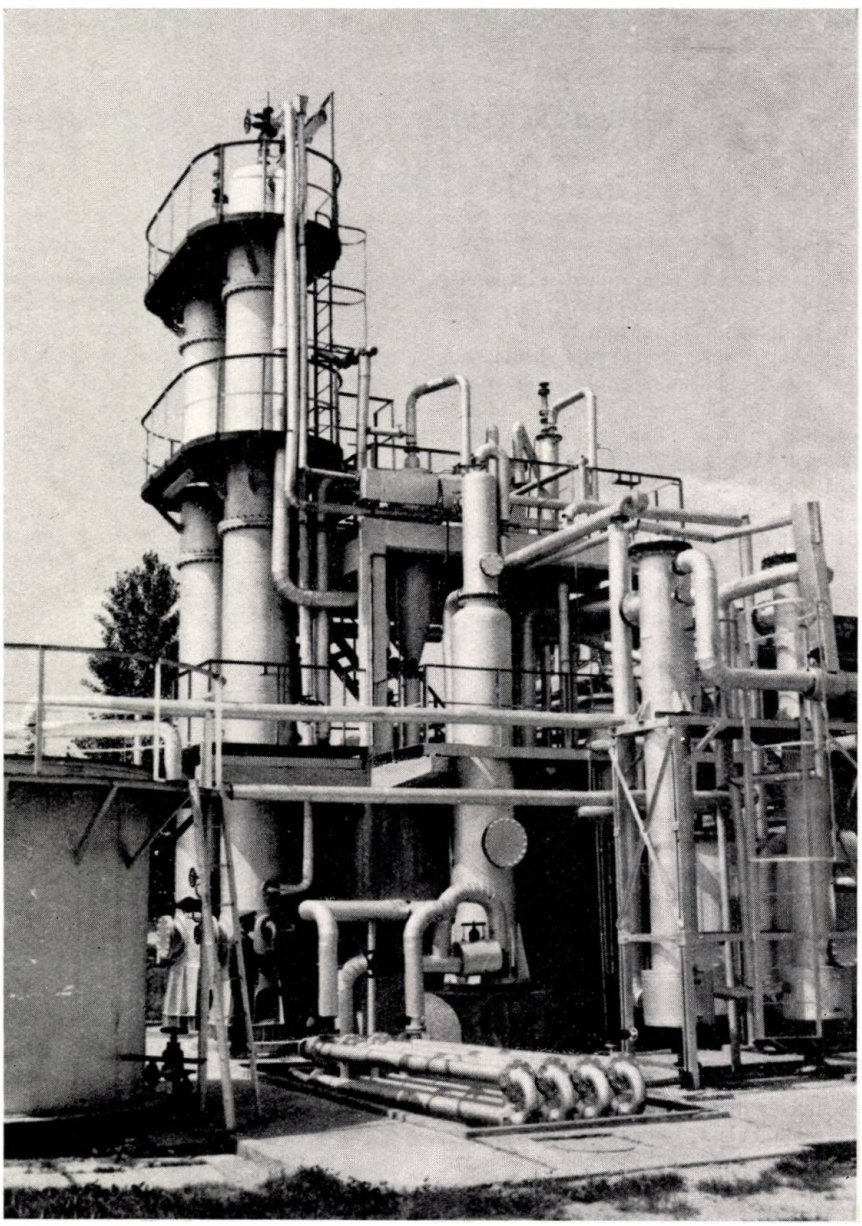
Soluţiile apoase de săruri, ca, de exemplu, carbonatul de sodiu 25%, clorura de calciu 30%, se utilizează la stingerea substanţelor solide, mai ales cînd cantitatea de apă este limitată.

Tetraclorura de carbon, ai cărei vapori sînt de 5,3 ori mai grei decît aerul, se utilizează la stingerea instalaţiilor electrice de înaltă tensiune, a motoarelor, a substanţelor lichide şi solide cu o suprafaţă de ardere mică. Metalele alcaline, care nu pot fi stinse cu apă, nu pot fi stinse nici cu tetraclorură de carbon. Întrucît sub acţiunea căldurii şi a aerului tetraclorura de carbon se descompune, iar printre produsele de descompunere rezultă şi fosgen, încăperea în care se efectuează stingerea cu tetraclorură de carbon trebuie apoi bine aerisită. În vederea reducerii cantităţii de fosgen formate, tetraclorurii de carbon i se poate adăuga amoniac.

Bioxidul de carbon, prin greutatea specifică în raport cu aerul de 1,5, diluează concentraţia de oxigen în spaţii închise, împiedicînd continuarea arderii unor substanţe care au nevoie de oxigenul atmosferic.

Spumele mecanice sau chimice pot fi utilizate la stingerea substanţelor lichide numai atunci cînd acestea nu distrug învelişul de lichid al bulelor spumei. De asemenea, ele pot fi folosite şi la stingerea substanţelor solide care nu reacţionează cu soluţiile apoase ale sărurilor folosite. Acţiunea spumelor constă din ecranarea suprafeţelor aprinse.

Pentru stingerea suprafeţelor solide se mai pot folosi şi prafuri de stins, în compoziţia cărora intră diferite săruri, substanţe care preîntîmpină aglomerarea lor, fondanţi şi eventual coloranţi. Stingătoarele cu praf sînt acţionate prin presiunea unui gaz inert, de obicei bioxid de carbon. Ele pot fi utilizate în special pentru stingerea instalaţiilor electrice la care apa nu poate fi utilizată.



Un aspect de la Uzinele chimice—Rîşnov.

SCURTE COMUNICARI

C. Russu, I. Cruceanu şi M. Madgearu: **Dozarea polarografică a cloramfenicolului din unguente.** Nota III

În ultimii ani cloramfenicolul are o vastă aplicare în terapeutică, datorită spectrului larg de acţiune antimicrobiană. Astfel, acest antibiotic este prelucrat în cele mai variate forme farmaceutice.

În lucrarea de faţă se propune determinarea cloramfenicolului din unguente, aplicînd metoda polarografică bazată pe electroreducerea funcţiei nitro din moleculă [1]. Întrucît metodele de extracţie prealabilă a antibioticului prin diverşi solvenţi citaţi de literatura de specialitate sînt laborioase, iar tehnica de lucru stabilită pentru alte forme farmaceutice (drajeuri, supozitoare, soluţii oftalmice, picături pentru nas, capsule şi preparate injectabile) publicată în lucrări anterioare [2] nu este adecvată, s-a încercat un alt procedeu mult mai simplu şi folosit curent în controlul unguentelor.

Procedeul constă în fixarea excipienţilor cu parafină şi determinarea cloramfenicolului din soluţia apoasă pe cale polarografică[2]. Metoda a fost aplicată la două preparate industriale: clorocid unguent 1% şi clorocid H unguent 1%, precum şi la un unguent preparat cu următoarea componenţă: cloramfenicol 1 g, lanolină 20 g şi vaselină pînă la 100 g. Aparatura folosită a fost micropolarograful Heyrovsky tip 1959. Utilizînd metoda comparativă şi cea a adaosurilor s-au obţinut valori care se încadrează în limita erorilor polarografice.

Tehnica de lucru. Se iau circa 1,5 g unguent cîntărit exact într-un pahar Berzelius, se adaugă 10 ml apă şi 1 g parafină. Se încălzeşte pe baia de apă pînă la topire, agitînd din cînd în cînd cu bagheta, se răceşte, iar lichidul se decantează într-un balon cotat de 50 ml. Se repetă operaţia de trei ori şi se completează la semn. Din această soluţie se iau 4 ml şi se pun în celula de electroliză împreună cu 6 ml soluţie de bază (tampon acetat $pH = 4{,}4$) şi două picături de soluţie de gelatină 1%. Se barbotează un curent de azot timp de 5 min. Se polarografiază catodic cu sensibilitatea potrivită, în domeniul de tensiune 0,4—1,0, cu acumulatorul de 4 V, timpul de picurare fiind 2—3 s, la temperatura camerei.

Pentru determinarea prin metoda comparativă se iau 2 ml soluţie-etalon, 8 ml soluţie de bază şi două picături de soluţie de gelatină, iar pentru metoda adaosurilor se iau 1 ml soluţie-etalon, 2 ml soluţie probă, 7 ml soluţie de bază şi două picături de soluţie de gelatină; se lucrează apoi în aceleaşi condiţii ca şi proba.

Tabela 1

REZULTATELE DETERMINĂRILOR PE UNGUENTUL PREPARAT

Nr. crt.	Cantitatea de cloramfenicol luată în lucru, mg	Cantitatea de cloramfenicol găsită, mg	Eroarea, %
1	2,516	2,4830	− 1,31
2	1,258	1,2760	+ 1,43
3	1,258	1,2307	− 2,17

Tabela 2

REZULTATELE DETERMINĂRILOR EFECTUATE PE UNGUENTUL CLOROCID ŞI CLOROCID H

Nr. crt.	Cantitatea de cloramfenicol luată în lucru, mg	Cantitatea de cloramfenicol găsită, mg	Eroarea, %
1	1,201	1,2410	− 3,66
2	1,201	1,2307	+ 2,41
3	0,6010	0,614	+ 2,33

Concluzii. S-a elaborat o metodă polarografică de dozare a cloramfenicolului din unguente preparate cu lanolină şi vaselină sau în excipient pentru preparate de industria de medicamente. Eroarea determinărilor nu depăşeşte ± 4%.

1. Russu, C. şi Iacob, A. Lucr. Conf. naţ. farmacie, 1958, p. 221.
2. Russu, C., Cruceanu, I. şi Barcaru, V. În: Die Pharmazie, **18**, 1963, p. 799.
3. Russu, C., Cruceanu, I., Monciu, D. şi Barcaru, V. În: Rev. Chim., **15**, 1964, p. 111.
4. Russu, C., Cruceanu, I., Monciu, D. şi Barcaru, V. În: Il Farmaco, Pavia, sub tipar.
5. Andrey, M. şi Mirimanoff, A. În: Pharm. Acta Helv., **35**, 1960, p. 276.
6. Halot, D. În: Ann Pharm. Franc, **19**, 1961, p. 477.
7. Zamperi, A. În: Bull Chim. Franc., **102**, 1953, p. 32.

Lucrarea a fost executată în Institutul pentru controlul de stat al medicamentului şi cercetări farmaceutice.

V. Florea, E. Aiteanu, M. Medianu şi I. Bucur: **Contribuţii la metodologia de control fizico-chimic al 6-(2,6-dimetoxibenzamido)-penicilinatului monohidratat de sodiu (Meticilin)**

Introdus în terapeutica mondială în anul 1960 sub denumirea de BRL 1241, produsul se găseşte în prezent în comerţ sub diferite sinonime. Denumirea generică propusă de O.M.S. este Meticilină.

Prezentînd avantajul de a fi stabilă la penicilinază, avînd şi o puternică acţiune bactericidă, Meticilina a fost introdusă în terapeutica ţării noastre.

Deoarece firma producătoare străină nu a făcut cunoscute normele de control, iar în literatura de specialitate se indică numai unele caracteristici fizico-chimice, ne-am propus să completăm metodologia de control prin punerea la punct a unei metode cromatografice pe hîrtie pentru identificarea Meticilinei şi prin adaptarea metodei de dozare iodometrice

Identificarea Meticilinei prin cromatografie pe hîrtie, după metoda propusă de autori, se poate efectua ascendent, descendent sau pe hîrtie rotundă. Cînd este vorba de identificare în prezenţa penicilinelor nerezistente la penicilinază, se poate folosi metoda ascendentă sau radială, cu timpul de migrare foarte scurt.

Dacă este necesară separarea Meticilinei dintr-un amestec, în prezenţa penicilinelor rezistente la penicilinază, este preferabilă metoda descendentă, într-un bac mare, cu timp de migrare mai lung, pentru a obţine separarea urmărită.

Se foloseşte hîrtie cromatografică Whatman nr. 1, netamponată, pipetîndu-se spoturi de 0,01 ml soluţie ce conţin 10—20 γ substanţă de analizat. După uscarea spoturilor, hîrtia se ţine timp de 2 ore în bacul saturat cu fază staţionară. Sistemul de solvenţi folosit este: *n*-butanol + acid acetic glacial + apă (4 : 1 : 5). Migrarea în sistemul descendent durează circa 4 ore. Uscarea se face la temperatura camerei.

Pentru identificarea Meticilinei se folosesc două metode, în funcţie de scopul urmărit:

a. În prezenţa altor peniciline rezistente la penicilinază, după uscare, hîrtia se pulverizează cu soluţie de hidroxid de sodiu 0,5 *n*, şi după 10—15 min hîrtia încă umedă se pulverizează cu un reactiv format din soluţie de amidon 1% + acid acetic glacial + iod 0,1 *n* în soluţie de iodură de potasiu 4% (50 : 3 : 1).

Pe fondul albastru al hîrtiei apar distinct spoturi necolorate, datorită faptului că acidul peniciloic rezultat din hidroliza alcalină consumă rapid iodul din reactiv.

b. Pentru diferenţierea Meticilinei de alte peniciline nerezistente la penicilinază, după uscare, hîrtia se pulverizează cu un reactiv format din: soluţie de penicilinază (40 V.I./ml) + soluţie de amidon 1% + soluţie de iod în soluţie de iodură de potasiu 4% + soluţie-tampon fosfat $pH = 7$ (5 : 50 : 1 : 1).

Pe fondul albastru al hîrtiei apar spoturi incolore numai pentru penicilinele nerezistente la penicilinază. Deoarece Meticilina nu este descompusă în aceste condiţii, ea nu decolorează reactivul cu care s-a pulverizat şi se poate diferenţia de penicilinele de altă natură.

S-a încercat aplicarea metodei iodometrice de dozare.

Experimentările efectuate au dus la următoarea tehnică de lucru:

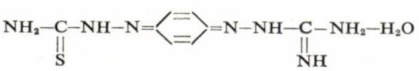
Se cîntăresc la balanţa analitică aproximativ 0,025 g substanţă şi se dizolvă în 50 ml soluţie-tampon fosfat pH = 6. Se pipetează cîte 5 ml soluţie în patru flacoane cu dop rodat. În două flacoane (proba) se adaugă cîte 1 ml soluţie de hidroxid de sodiu 1 n, după 20 min se neutralizează cu 1 ml acid clorhidric 1 n şi se adaugă cîte 5 ml soluţie-tampon acetat pH = 4,6 şi 10 ml soluţie de iod 0,01 n (care conţine 0,83% iodură de potasiu), lăsîndu-se la întuneric, la temperatura camerei, timp de 20 min. După acest interval se titrează excesul de iod cu soluţie de tiosulfat de sodiu 0,01 n. În celelalte două flacoane (martor) se adaugă cîte 5 ml soluţie-tampon acetat pH = 4,6 şi 10 ml soluţie de iod 0,01 n, procedîndu-se în continuare ca şi pentru probă.

Diferenţa dintre numărul de ml de tiosulfat de sodiu de la titrarea martorului şi numărul de ml soluţie de tiosulfat de sodiu folosit la titrarea probei reprezintă numărul de ml soluţie de iod consumată de penicilinele totale din proba luată în lucru.

1 ml soluţie de iod 0,01 n corespunde la 0,5125 mg Meticilină.

C. Ionescu şi I. Schwartz: **Dozarea iodometrică a p-tiosemicarbazonbenzochinonaminoguanidinei (Faringosept)**

p-Tiosemicarbazonbenzochinonaminoguanidina, substanţă cu proprietăţi dezinfectante, este baza preparatului Faringosept:



În literatura de specialitate se citează pentru determinarea cantitativă a substanţei numai o metodă polarografică cu o eroare de ± 2,5% (Strinkova, V. Ceckoslov. Farm., **7**, 1958, p. 572), ceea ce face ca aplicabilitatea ei să se refere numai la analiza formelor galenice. La elaborarea unei metode mai precise pentru dozarea substanţei ca atare, autorii au ţinut seamă că atît aminoguanidina, cît şi tiosemicarbazida consumă iod în mediu alcalin (Smith, G. S. Chem. Soc. 1937, p. 1 325).

Încercările electuate au arătat că în mediu alcalin substanţa studiată consumă reproductibil 14 echivalenţi de iod. În produsul de reacţie s-a pus în evidenţă ionul SO_4^{2-}, iar prin metoda polarografică prezenţa unui nitroderivat.

Rezultate experimentale. S-a studiat desfăşurarea reacţiei de oxidare în funcţie de timp, luînd în lucru 0,01649 g substanţă dizolvată în NaOH 1%, peste care s-au adăugat 25 ml soluţie de iod 0,1 n. Făcînd calculele cu 14 echivalenţi de iod, s-au obţinut rezultatele trecute în figura 1.

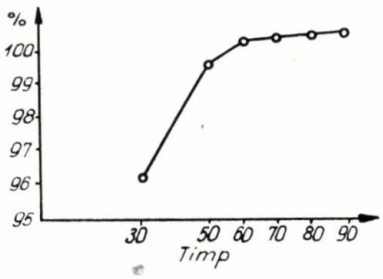


Fig. 1.

S-a făcut dozarea în NaOH 1% menţinînd constant timpul de oxidare (o oră) şi s-a variat cantitatea de substanţă. Rezultatele sînt redate în tabela 1. S-a lucrat cu o substanţă cu un conţinut de sulf de 13,5% (sulf teoretic 13,53%). Din tabela 1 se observă că erorile nu depăşesc ± 0,5%.

Tabela 1

Cantitatea de substanţă cîntărită, g	Cantitatea de substanţă găsită, g	Rezultatele, %	Media	Eroarea faţă de M
0,0154	0,015415	100,1		+ 0,14
0,0163	0,016219	99,5		− 0,44
0,01721	0,017141	99,6		− 0,34
0,0185	0,018518	100,1	99,94	+ 0,14
0,01972	0,019635	99,6		− 0,34
0,02057	0,020651	100,4		+ 0,46
0,02163	0,021695	100,3		+ 0,36

Pentru a verifica dacă metoda dă rezultate satisfăcătoare şi pentru substanţe cu un conţinut mai mic de 13,5% sulf, s-a efectuat dozarea iodometrică a unei substanţe cu un conţinut de 12,5% sulf, ceea ce corespunde la 92,6% în substanţă. Rezultatele obţinute au fost următoarele: 92,7, 92,8 şi 92,85%.

Modul de lucru. Se cîntăresc exact circa 0,15 − 0,20 g p-tiosemicarbazonbenzochinonaminoguanidină într-un balon cotat de 250 ml. Se dizolvă în NaOH 1% şi se aduce la semn cu aceeaşi soluţie. Se pipetează într-un erlenmeyer cu dop rodat 25 ml soluţie, peste care se adaugă 30 ml apă şi dintr-o biuretă 25 ml soluţie de iod 0,1 n. Se lasă la întuneric o oră. Se adaugă 5 ml HCl 10% şi se titrează iodul pus în libertate cu soluţie de tiosulfat de sodiu 0,1 n, în prezenţă de amidon.

1 ml iod 0,1 n corespunde la 0,001695 g p-tiosemicarbazonbenzochinonaminoguanidină.

Facultatea de farmacie I.M.F —Cluj

I. Grecu şi E. Curea: **Tiocianaţi metalici ai dihidrazinoftalazinei. I. Aplicaţii analitice la dozarea sulfatului de 1,4-dihidrazinoftalazină**

Dihidrazinoftalazina (DHF) este un hipotensiv de sinteză folosit curent în terapeutica noastră sub denumirea de Hipopresol.

Fiind un compus ftalazinic care conţine în catena laterală, în poziţiile 1 şi 4, două grupări hidrazinice, se putea prevedea că va forma, la fel ca ftalazina, combinaţii complexe cu unii ioni metalici.

Din cercetările efectuate s-a constatat că ionii Cu^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Hg^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+} formează în soluţie apoasă cu dihidrazinoftalazina, în prezenţa unui exces de tiocianat de amoniu, precipitate stabile, greu solubile în apă, incolore (cadmiu, zinc, mercur) sau colorate în verde (cupru), albastru-deschis (nichel), brun (cobalt), galben (plumb).

Analiza dihidrazinoftalazinotiocianatului de cadmiu, pulbere microcristalină, incoloră, stabilă la aer, greu solubilă în apă rece şi eter, mai solubilă în alcool, sintetizat după tehnica indicată în continuare, a dus la următoarele rezultate, care corespund formulei:

$[Cd(C_{10}H_{10}N_6)](SCN)_2$ (418,74)

Calculat: Cd: 26,85; S: 15,32; N: 26,75
Găsit: Cd: 26,42; S: 15,61; N: 26,34

Proprietăţile combinaţiei noi obţinute au dus la stabilirea unei noi metode de determinare a sulfatului de 1,4-dihidrazinoftalazină (Hipopresol).

Metoda de lucru. Hipopresolul exact cîntărit se dizolvă la cald în 30−40 ml apă distilată; se răceşte soluţia şi se adaugă 2 g tiocianat de amoniu şi se tratează sub agitare continuă cu un mic exces de acetat de cadmiu 10%. Precipitatul format se filtrează după sedimentare printr-un creuzet filtrant de sticlă G_4.

Aducerea precipitatului în creuzet se face cu o apă de spălare care conţine 0,40 g acetat de cadmiu şi 0,40 g tiocianat de amoniu la 100 ml apă distilată. Se spală apoi de 3−4 ori cu cîte 1 ml amestec alcool-eter 1 : 3 şi de 4−5 ori cu cîte 1 ml eter. Se usucă prin tragere la vid pînă la greutate constantă şi se cîntăreşte. Factorul de transformare este: f = 0,77449; log f = $\bar{1}$,88901.

La determinarea volumetrică se lucrează astfel:

Într-un balon cotat de 50 ml se cîntăresc exact 0,10−0,25 g Hipopresol şi se dizolvă în 20 ml apă distilată în prezenţa a 2 g tiocianat de amoniu.

Se adaugă un exces cunoscut de soluţie de acetat de cadmiu 0,025 M (aproximativ 25−30 ml) şi se completează la semn cu apă distilată. Se agită bine şi se lasă în repaus 10−15 min, cînd precipitatul format sedimentează.

Se filtrează soluţia din balonul cotat într-o biuretă gradată, îndepărtînd primii 10 ml de filtrat. Următorii 25 ml de filtrat se măsoară exact într-un flacon de titrare şi se adaugă 3 ml soluţie-tampon de clorură de amoniu şi hidroxid de amoniu, cu pH = 8−10, şi cîteva miligrame de negru eriocrom T ca indicator. Se titrează cu o soluţie de complexon III 0,025 M pînă la albastru.

Tabela 1

Nr. det.	Hipopresol cîntărit, g	$[Cd(DHF)(SCN)_2]$ cîntărit, g	Hipopresol găsit		Eroare absolută față de $\bar{X}$	Rezultatul calculului statistico-matematic
			g	%		
1	0,11320	0,14564	0,11280	99,64	0,00	$\bar{X} = 99,64\%$
2	0,11709	0,15010	0,11625	99,31	−0,33	$S_{\bar{X}} = \pm 0,09$
3	0,13401	0,17264	0,13370	99,77	+0,13	$S = \pm 0,33$
4	0,13840	0,17896	0,13860	100,14	+0,50	$\alpha = 0,95$
5	0,14680	0,19016	0,14698	100,13	+0,49	$tg\,\frac{\alpha}{2} = 2,13$
6	0,15810	0,20450	0,15830	100,13	+0,49	$A = 99,64 \pm 0,19\%$
7	0,15870	0,20410	0,15801	99,57	−0,07	
8	0,16900	0,21965	0,17010	100,11	+0,47	
9	0,16698	0,21490	0,16642	99,67	+0,03	
10	0,18492	0,23910	0,18500	100,13	+0,49	
11	0,09650	—	0,09594	99,43	−0,21	
12	0,10756	—	0,10683	99,32	−0,32	
13	0,13080	—	0,13000	99,39	−0,25	
14	0,14870	—	0,14753	99,21	−0,43	
15	0,24523	—	0,24305	99,20	−0,44	
16	0,25971	—	0,25800	99,34	−30	

Metoda poate fi folosită și la determinarea sulfatului de 1,4-dihidrazinoftalazină din comprimate farmaceutice (Hipopresol).

1 ml complexon III 0,025 M = 0,008107 g sulfat de 1,4-dihidrazinoftalazină.

În tabela 1 se dau cîteva dintre rezultatele analitice obținute la determinarea sulfatului de 1,4-dihidrazinoftalazină gravimetric rapid (1—10) și complexometric (11—16).

Media a cinci determinări ale sulfatului de 1,4-dihidrazinoftalazină din Hipopresol comprimate, care conțin 0,025 g substanță activă pe comprimat, după metoda propusă, a fost de 98,26%.

Laboratorul de chimie anorganică al Facultății de farmacie, I.M.F.-Cluj

N. Duinea, și T. Vexler: **Determinarea conținutului în dioctilftalat și oxid de plumb dintr-un amestec de săpun de plumb și dioctilftalat**

Datorită noxelor pe care le provoacă stabilizatorii de plumb sub formă de praf în industria de prelucrare a PVC, folosirea acestora ridică probleme deosebite de protecție a muncii. Din această cauză se folosesc tot mai mult aceşti stabilizatori sub formă de pastă.

În cazul săpunurilor de plumb (stearat, laurat, ricinoleat sau săpunuri din acizi grași sintetici), ampastarea se face în cele mai multe cazuri în plastifianți, cu precădere în dioctilftalat.

Posibilitatea determinării dioctilftalatului din amestec prin extracție cu solvenți nu dă rezultate concludente întrucît săpunurile de plumb prezintă un grad de solubilitate mai mare sau mai mic în solvenți. S-au făcut verificări cu: benzen, toluen, eter de petrol, eter etilic, ciclohexanonă, alcool metilic, alcool etilic, alcool butilic, acetat de amil, acetat de etil, acetat de butil.

S-a încercat, de asemenea, determinarea compoziției amestecului de săpun de plumb și dioctilftalat după cum urmează:

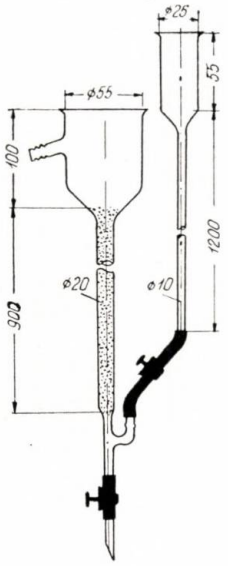


Fig. 1

— Tratarea amestecului cu acid sulfuric pentru scindarea săpunului de plumb. Se obține un amestec în care sînt prezenți: dioctilftalatul, acizii grași și sulfatul de plumb.

— Extracția cu eter de petrol a amestecului acizi grași + dioctilftalat și filtrarea sulfatului de plumb format.

— Saponificarea amestecului de acizi grași și dioctilftalat și tratarea cu $(CH_3COO)_2Pb$ în scopul formării săpunului de plumb și a ftalatului de plumb.

— Scindarea săpunului de plumb cu acid clorhidric cu determinarea acizilor grași și a clorurii de plumb. Dioctilftalatul se calculează prin diferență.

Metoda încercată este anevoioasă, cu operații numeroase, care conduc la erori de ordinul a 7—9% față de două determinări paralele.

Datorită rezultatelor nesatisfăcătoare obținute, metoda a fost abandonată.

S-au stabilit în continuare metodele de analiză adecvate.

Pentru determinarea conținutului de oxid de plumb s-a utilizat metoda calcinării directe a amestecului cercetat în prezență de acid sulfuric, în care caz oxidul de plumb se determină sub formă de sulfat de plumb.

Ordinul de eroare între mai multe determinări paralele a fost de maximum 0,15%.

Pentru determinarea conținutului de plastifiant s-a trecut amestecul de săpun de plumb + dioctilftalat dizolvat în benzen peste o coloană cu schimbători în pat mixt. În acest scop s-a folosit schimbătorul de ioni Merk nr. 5.

Prin efectul de schimb ionic se fixează cantitativ pe coloană atît acizii grași cît și plumbul, iar plastifiantul trece neschimbat, fiind determinat prin cîntărire directă după îndepărtarea solventului.

Aparatura folosită și care a dat rezultate satisfăcătoare a avut forma și dimensiunile indicate în figura 1.

Modul de lucru. Într-un pahar conic tarat în prealabil, se cîntăresc 1,3—1,5 g cu o precizie de 0,0002 g. Se adaugă 50 ml benzen p.a. Se dizolvă amestecul de săpun de plumb și dioctilftalat în benzen prin agitare, la temperatura camerei. După dizolvare se filtrează soluția printr-o hîrtie de filtru cu bandă albastră. Reziduul de pe filtru se spală cu 150 ml benzen. Filtratul se trece prin coloana cu rășină schimbătoare de ioni, după care se spală coloana cu 150 ml benzen.

Soluția benzenică de dioctilftalat care iese din coloană se prinde într-un balon tarat în prealabil. Se distilă benzenul, se aduce la constant balonul prin încălzire în etuvă la temperatura de 105°C.

$$\text{Cantitatea de dioctilftalat} = \frac{M}{M_1} \times 100,$$

în care:

M este cantitatea de dioctilftalat rămasă după distilarea solventului;

M_1 — cantitatea de amestec de săpun și dioctilftalat luat în lucru.

Între mai multe determinări paralele, eroarea analizei este de 0,5%.

Coloana se reactivează prin spălări cu soluție HCl 3%, NaOH 3% și apă distilată.

ŞTIRI DIN ÎNTREPRINDERI

O MARE UNITATE EXPORTATOARE DE PRODUSE CHIMICE A R. P. ROMÂNE

Circa 55% dintre sortimentele insecticide condiţionate: sodă caustică solidă, clor lichid, clorură de aluminiu, clorură de calciu, acid clorhidric — produse la Combinatul chimic-Borzeşti — se exportă în 20 de ţări.
Anul acesta gama produselor exportate se lărgeşte cu: policlorură de vinil emulsie şi suspensie, tricloretan, tricloretilenă şi perclorvinil.
Combinatul exportă anul acesta un volum de produse sporit cu peste 200% faţă de anul 1964.

SPORESC CAPACITĂŢILE DE PRODUCŢIE

La fabrica «Sinteza» — Oradea au început să fie puse în aplicare o serie de măsuri tehnice în scopul sporirii producţiei.
O atenţie deosebită se acordă majorării capacităţilor de producţie la produsele destinate exportului. Astfel, la benzoatul de sodiu farmaceutic, planul pe anul 1965 va fi cu 30% mai mare faţă de anul 1964.
În anul 1965, la această fabrică se vor aplica rezultatele obţinute la pilotarea produselor noi, cum sînt: anhidrida trimelitică, carbetox, bromura de etil şi de metil, anhidrida maleică ş.a.

TIPURI NOI DE COLORANŢI

De la 55 de sortimente de coloranţi, citi s-au produs în ţară în anul 1955, s-a ajuns astăzi la o producţie de 370 de sortimente folosite în industria textilă, încălţămintei, hîrtiei, materialelor plastice, prelucrării lemnului, lacurilor şi vopselelor.
În ultimul timp, gama de coloranţi a fost lărgită. Au fost realizaţi cinci coloranţi noi rezistenţi la lumină, care înlocuiesc pe cei similari din import, noi tipuri de coloranţi pentru ţesături de semilînă şi bumbac. S-au realizat, de asemenea, produse speciale pentru imprimarea relonului, a viscozii şi mătăsii naturale.
Coloranţii şi intermediarii fabricaţi în R. P. Română se exportă în 14 ţări.

ALT PRODUS LA UZINELE DE PRODUSE SODICE — GOVORA: SILICAGELUL

La Uzinele de produse sodice — Govora s-a realizat un nou produs: silicagelul. Cercetările şi experienţele făcute pînă acum au scos în evidenţă caracteristicile superioare ale noului produs, care va fi folosit la uscarea gazelor şi ca suport de catalizator în unităţile industriei petrochimice din ţara noastră.

PENTRU SPORIREA PRODUCŢIEI ŞI ÎMBUNĂTĂŢIREA CALITĂŢII SORTIMENTELOR

În toate unităţile industriei chimice se află în curs de aplicare măsuri pentru sporirea producţiei şi pentru ridicarea calităţii produselor. La Uzina de produse sodice — Ocna Mureş se execută, printre altele: mecanizarea dozării cocsului în scopul reducerii consumului specific; perfecţionarea grupului de distilare nr. 2 pentru mărirea capacităţii; mecanizarea operaţiilor de descărcare a calcarului; îmbunătăţirea combustiei calcinatoarelor rotative. Prin aplicarea acestor măsuri se prevede obţinerea a 96% sodă calcinată de calitate superioară din totalul producţiei, realizarea a 92% sodă caustică de calitatea I, creşterea de două ori a producţiei de sodă calcinată grea şi săruri de magneziu destinate exportului ş.a.
Prin automatizări, mecanizări, telecomandă şi alte măsuri în curs de aplicare, la Uzinele de produse sodice — Govora se urmăreşte sporirea producţiei şi îmbunătăţirea calităţii sodei calcinate şi sodei caustice.

La Combinatul chimic — Tîrnăveni se urmăreşte în acest an sporirea producţiei de calitatea I la faianţă la 72,5%, la clorură de calciu calcinată la 93,5%, la clorură de calciu hidratată la 73,94%; se prevede ca întreaga producţie de sodă caustică să fie de calitate superioară şi să se mărească litrajul mediu de acetilenă pe kg de carbid.

La Combinatul de îngrăşăminte cu azot — Piatra-Neamţ s-a prevăzut ca din întreaga producţie a acestui an peste 70% să fie la nivelul indicatorilor calitativi de pe piaţa mondială.

REALIZĂRILE INSTITUTULUI DE PROIECTĂRI PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ ANORGANICĂ ŞI A METALURGIEI NEFEROASE, IPRAN

Colectivele Institutului de proiectări pentru industria chimică anorganică şi a metalurgiei neferoase, IPRAN, prin proiectele şi soluţiile din documentaţii elaborate, au adus o mare contribuţie la construcţia unor mari uzine şi combinate la Craiova, Slatina, Copşa Mică, Turnu-Măgurele, Baia Mare, Tg. Mureş etc. În anul 1964 institutul a obţinut rezultate deosebite: depăşirea planului producţiei globale cu 30%; refolosirea proiectelor într-un volum de 705 000 de ore de proiectare; o economie de peste 7 mil. lei la costul proiectării şi predarea proiectelor, cu o scurtare totală de 29 000 zile de proiectare faţă de termenele contractuale. Pentru succesele obţinute, colectivului de la IPRAN i-au fost decernate pentru a doua oară consecutiv, de către Consiliul Central al Sindicatelor, titlul şi «Steagul roşu» de institut de proiectare fruntaş în întrecerea socialistă pe ţară.

Cronică

Simpozion Hoechst

In zilele de 16 şi 17 martie, Direcţia tehnică a M.I.P.C. a organizat un simpozion al firmei Hoechst în cadrul căruia au fost prezentate următoarele referate:
— Producerea şi prelucrarea ţevilor din Hostalen GH 5010.
— Hostalen G — materie primă pentru producerea de corpuri suflate.
— Formarea recipientelor de transport din Hostalen G prin turnare sub presiune.
— Hostaform — material cu utilizări tehnice; proprietăţi, prelucrare şi utilizări.
— Unguenţi la prelucrarea materialelor plastice.
— Noi reţete de obţinere a produselor de curăţare cu ceruri Hoechst.
Conferinţele, ilustrate cu diapozitive şi un număr mare de mostre, au fost prezentate în limba romînă; discuţiile au fost purtate cu specialiştii firmei Hoechst. Simpozionul s-a încheiat cu prezentarea a două filme: «Chimie pentru toţi» şi «Adeziune».

★

Cu prilejul expoziţiei tehnice a Republicii Federale Germane ce a avut loc în Bucureşti între 18 şi 30 mai 1965, o serie de firme au prezentat utilaje şi documentaţii pentru instalaţii complete pentru fabricarea de produse chimice şi pentru instalaţii anexe industriei chimice. Printre acestea, firma Standard-Messo Duisburg a prezentat exponate pentru:
— instalaţii de cristalizare pentru clorură de amoniu, clorură de potasiu, azotat de potasiu, sulfat de amoniu, sulfat de sodiu, sulfat de cupru, sulfat de fier, sulfat de zinc, sulfat de nichel, sulfat de mangan, sulfat de magneziu, sodă, fosfat disodic şi trisodic, borax, acid boric, săruri de anilină, acid maleic, acid fumaric, acid oxalic, acid citric etc.;
— instalaţii de evaporare sub vid pentru tananţi, glicerină, clei, soluţii de săruri etc.;
— instalaţii frigorifice cu jet de abur pentru răcirea apei şi a diferitelor soluţii;
— instalaţii de fermentaţie pentru industria de biosinteză, în vederea obţinerii de acizi organici, ca, de exemplu, acidul citric, acidul itaconic, acidul fumaric, acidul lactic şi aminoacizii, precum şi pentru obţinerea de vitamine, alcooli, drojdii etc.

Expoziţia tehnică a Republicii Federale Germane

De la 18 la 30 mai 1965 a fost deschisă la Bucureşti Expoziţia tehnică a Republicii Federale Germane. Timp de 13 zile, un număr însemnat de firme germane (434), au prezentat vizitatorilor o întreagă paletă de produse din cele mai variate domenii ale tehnicii: siderurgie, metale neferoase, construcţii metalice, construcţii navale, construcţii de maşini şi aparate electrotehnice, construcţii de vehicule, echipa-

ment şi materiale pentru aeronautică, instalaţii de tehnică nucleară, mecanică de precizie şi optică, chimie şi materiale plastice, cauciuc şi azbest, porţelan, ceramică, sticlă, materiale de construcţie etc., atît în incinta pavilionului mare al expoziţiei, cu o suprafaţă de 15 000 m², cît şi pe terenul liber, de 16 000 m²; multe din firme şi-au ridicat singure pavilioane pe acest teren, pentr ua proteja unele dintre exponatele lor de intemperii. În modul acesta, vizitatorii expoziţiei, mai ales specialiştii din diferite sectoare ale ştiinţei şi tehnicii, au avut prilejul să se informeze asupra posibilităţilor de producţie ale industriei vest-germane.

Totodată, pentru a se completa utilitatea expoziţiei, au fost prevăzute atît o serie de conferinţe tehnice, de specialitate (112), cît şi prezentări de filme (110), în vederea lămuririi, în continuare, a problemelor tehnice din diferite domenii de specialitate abordate cu ocazia vizitării expoziţiei. De ascmenea, în cadrul festivităţilor de deschidere a expoziţiei şi ca un prolog la seria de conferinţe, rectorul Politehnicii din München, prof. dr. ing. Netz, a ţinut o prelegere avînd ca temă dezvoltarea instalaţiilor termice din cele mai vechi timpuri pînă în zilele noastre.

Un alt punct de atracţie al expoziţiei l-a constituit şi biblioteca tehnico-ştiinţifică formată din peste 2 000 de volume, ponderea mare revenind lucrărilor tehnice. Această bibliotecă, completată cu 220 exemplare şi reviste tehnice de prim rang, cum şi cu alte 200 de periodice publicate de diferite firme, a fost oferită ca dar Institutului de documentare tehnică din Bucureşti.

Sectorul chimic şi al materialelor plastice a fost bine reprezentat. Astfel, cei interesaţi au avut ocazia să se informeze asupra producţiei vest-germane de lacuri (materii prime, răşini sintetice, produse auxiliare); cleiuri, adezivi şi lianţi; pigmenţi şi coloranţi luminescenţi; solvenţi; metale rare şi nobile, cum şi compuşii lor; coloranţi şi pigmenţi minerali, negru de fum; substanţe auxiliare pentru uleiurile minerale, produse pentru tratarea chimică a suprafeţelor metalelor; materii prime organice şi produse intermediare; produse farmaceutice; materii prime şi produse auxiliare pentru producerea materialelor plastice; materii prime şi produse auxiliare pentru prelucrarea materialelor plastice; produse fitofarmaceutice, siliconi, produse auxiliare pentru industria textilă, industria hîrtiei şi poligrafică; produse din ceară, stearină şi materii grase, materii prime pentru detergenţi; produse pentru prepararea apei etc. Între obiectivele unora dintre firmele participante la expoziţie fac parte şi problemele de procedee chimice, proiectarea şi construcţia instalaţiilor chimice, prelucrarea materialelor plastice etc. O serie de machete de instalaţii şi linii tehnologice au dat o imagine a realizărilor tehnicii vest-germane din sectorul chimic (ca de altfel şi din alte sectoare industriale). De asemenea trebuie menţionate exponatele de aparatură optică şi electronică, de analize, instrumente de laborator, instrumente de măsură şi reglare.

Al III-lea Simpozion internaţional asupra proprietăţilor termofizice

Între 22 şi 26 martie 1965 a avut loc în S.U.A., la Lafayette (Statul Indiana), al III-lea Simpozion internaţional asupra proprietăţilor termofizice.

În cadrul simpozionului s-au purtat discuţii asupra: aplicaţiilor fizicii moleculare la teoria proprietăţilor termodinamice şi de transfer; noilor studii experimentale asupra ecuaţiei de stare; relaţiei dintre termochimie şi viscozitate; conductivităţii termice şi proprietăţilor conexe.

Conferinţă internaţională asupra fricţiunii în solide

Institutul de fizică şi Societatea de fizică engleză organizează la Manchester, între 7 şi 9 septembrie 1965, o Conferinţă internaţională asupra fricţiunii interne în solide. Conferinţa se va ocupa de probleme de fricţiune a tuturor solidelor (metale, cristale ionice şi polimeri) în funcţie de temperatură, frecvenţă şi tensiune.

Simpozion asupra catalizei

În cadrul celei de-a 48-a Conferinţe de chimie şi Expoziţiei Institutului de chimie din Canada, care a avut loc între 31 mai şi 2 iunie 1965, la Montreal se va organiza un simpozion asupra catalizei. Acest simpozion va fi deschis de R. L. Burwell jr. cu o conferinţă despre « Stadiul actual al catalizei eterogene ».

Simpozion internaţional asupra chimiei produselor naturale

Similar simpozioanelor asupra aceluiaşi subiect ţinute în 1960 în Australia, în 1962 la Praga, în 1964 la Kyoto, al IV-lea Simpozion internaţional asupra chimiei produselor naturale va fi organizat în 1966 (26 iunie — 2 iulie) la Stockholm de Comitetul naţional suedez de chimie sub auspiciile Uniunii Internaţionale de Chimie Pură şi Aplicată (IUPAC)

Se vor prezenta contribuţii ştiinţifice din patru domenii de cercetări:

1. Polizaharide (studii de structură şi metode chimice şi biochimice de interes nou).
2. Lămurirea structurii unor produse naturale, altele decît compuşii macromoleculari (cercetări primare asupra unor compuşi de tipuri noi şi aplicaţiile unor noi metode şi tehnici).
3. Biosinteze (cu accentuări asupra studiilor experimentale asupra biosintezelor unor produse naturale, « Metaboliţi secundari », excluzînd substanţele macromoleculare).
4. Taxonomie chimică (contribuţii chimice la clasificarea biologică şi relaţii filogenetice).

Colocviul „Proprietăţile mecanice şi fizico-chimice ale refractarelor la temperatură ridicată"

Comisia de chimia temperaturilor înalte a Centrului naţional de cercetări ştiinţifice din Franţa organizează între 28 iunie şi 1 iulie 1965 un colocviu internaţional în care se vor trata probleme cu privire la:

— proprietăţi mecanice măsurate la temperaturi ridicate;

— proprietăţi fizico-chimice măsurate la temperaturi ridicate; dilatometrie, proprietăţi termodinamice, conductibilitate electrică şi termică, tensiune de vapori, punct de topire (cu excepţia diagramelor de faze) etc.

Ultima zi a colocviului este rezervată cercetării posibilităţilor de stabilire a unor noi puncte de referinţă secundare în scala temperaturilor.

Colocviul « Proprietăţi mecanice şi fizico-chimice ale refractarelor la temperatură ridicată » este sub patronajul Uniunii Internaţionale de Chimie Pură şi Aplicată (IUPAC).

Conferinţa EUCHEM

Începînd cu anul 1965, sub auspiciile EUCHEM (European Chemical Congresses), se vor organiza manifestări cu caracter ştiinţific, cu participarea a 100 de persoane, la care vor fi prezentate şi dezbătute o serie de comunicări.

Pentru anul 1965 sînt programate ca teme de conferinţe:

1. Chimia la temperaturi înalte.
2. Rezonanţa spinului electronic.
3. Spectrometria de masă.

La conferinţa EUCHEM: « Chimia la temperaturi înalte, cu privire specială la compuşi gazoşi şi lichizi » au fost prezentate lucrările:

— Studii de spectrometrie de masă asupra echilibrelor la temperatură înaltă şi cineticilor de reacţie ale gazelor cu solide (J. Drowsart).

— Studii de spectrometrie de masă asupra vaporizării compuşilor din grupa a IV_B — grupa a VI_B şi asupra carburilor şi oxizilor refractari (R. Colin şi G. Verhaegen).

— Procese de vaporizare a sulfurilor şi borurilor refractare (P. Gilles).

— Evaporarea liberă a oxizilor la temperaturi în jur de 2 000°C (C. B. Alcock).

— Noi dezvoltări în chimia becurilor incandescente (A. Rabenau).

— Halogenuri inferioare de aluminiu şi aplicarea lor la transportul aluminiului (P. Gross).

— Asupra formării şi comportării oxizilor şi nitrurilor de niobiu şi tantal (E. Gebhardt).

— Oxidarea la presiune joasă a niobiului la 1 200—1 700°C (P. Kofstad).

— Analize termice ale produselor refractare la temperaturi mai mari de 2 005°C (M. Foex).

— Reacţiile gazelor, în special ale hidrogenului, cu nitruri şi carburi cu puncte de topire ridicate (H. Nowotny).

— Asupra preparării tehnice a nitrurilor pure cu fasciculul de plasmă (D. Hammel).

Programul conferinţei EUCHEM « Aspecte chimice ale rezonanţei spinului electronic » cuprinde comunicările:

— Radicali aromatici liberi (G. Giacommetti).

— Substituenţi şi radicali aromatici liberi (J. P. Colpa).

— Aplicaţii în chimie organică (R. O. C. Norman).

— Factori *g* (A. J. Stone).

— Aplicaţii în chimia polimerilor (H. Fischer).

— Stări triplet (E. Wasserman).

— Complecşi donor-acceptor (W. D. Philips).

— Aplicaţii în chimia anorganică (J. R. Morton).

— Aplicaţii în radiochimie (V. V. Voevodskii).

— Polarizarea nucleară (R. E. Richards).

— Endor (J. P. Hyde).

— Viitorul rezonanţei spinului electronic (H. C. Longuet-Higgins).

Congres internaţional de fotografie

Societatea franceză de fotografie şi Institutul de optică vor organiza între 27 septembrie şi 2 octombrie 1965 un Congres internaţional de fotografie la Paris, la care se vor prezenta lucrări referitoare la:

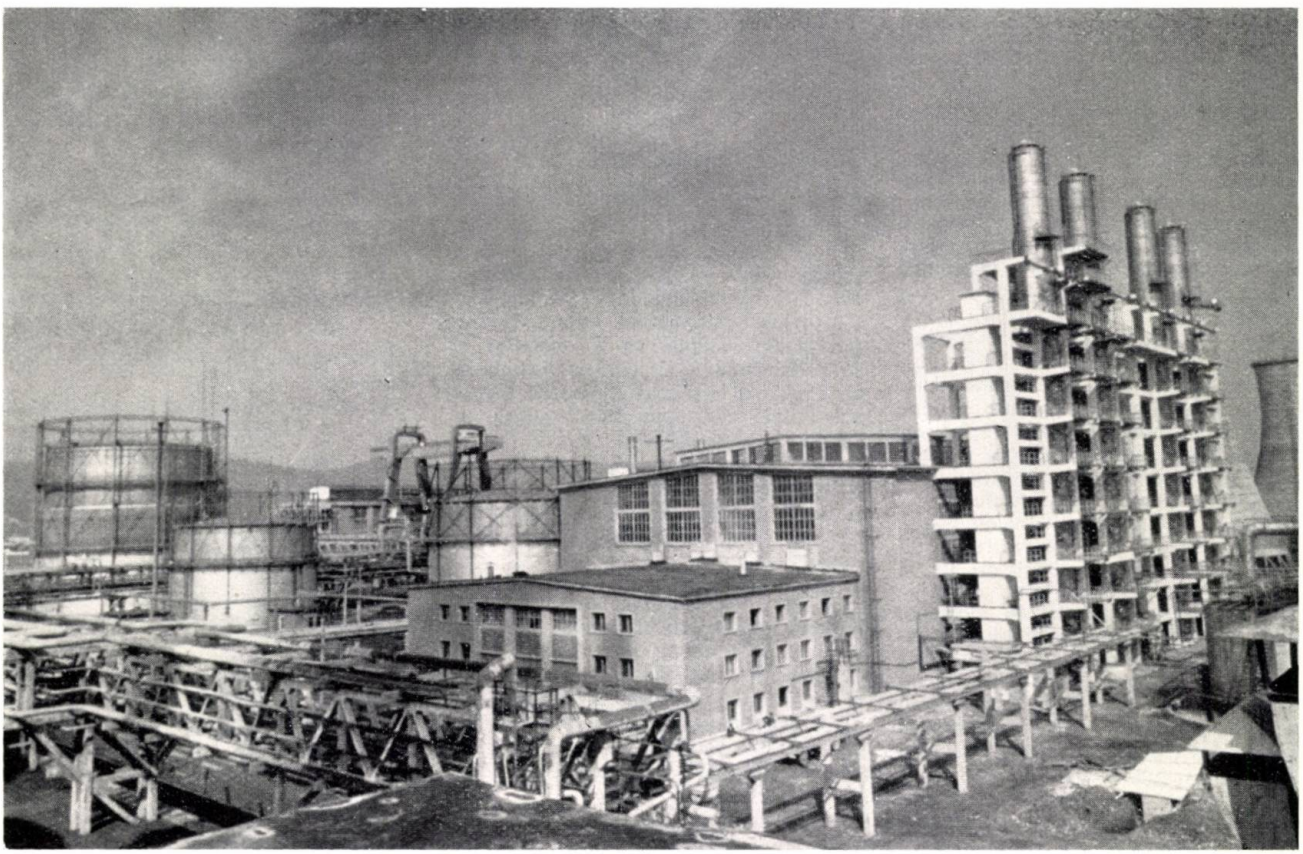
— Structura, compoziţia şi constituţia sistemelor fotosensibile, proprietăţi asemănătoare.

— Sensibilizarea spectrală.

— Acţiunea luminii, fotoliză, imagine lentă.

— Developarea imaginii lente; developare în negru şi alb; developare în culori, developare electrostatică; developare electrochimică; tratamente ulterioare.

— Structura imaginilor, puterea de acoperire.



Un aspect de la Combinatul de îngrăşăminte chimice — Tr. Măgurele.

Noutăţi tehnico ştiinţifice

Un nou catalizator pentru oxidarea ciclohexanolului la ciclohexanonă la temperatură joasă (220—240°C) a fost recent pus la punct în S.U.A. Noul catalizator, pe bază de fosfat de calciu, prezintă avantajul unei mari eficacităţi şi poate fi utilizat şi la obţinerea ciclohexanonei din fenol.
De asemenea s-a pus la punct un nou catalizator pentru dehidrogenarea etilbenzenului la stiren, care prezintă o eficacitate mai mare decît silicatul de aluminiu folosit în prezent. Noul catalizator este un oxid de fier modificat, conţinînd şi un agent de adiţie.

Un nou procedeu electrochimic pentru fabricarea nitrilului adipic pornind de la nitril acrilic a fost pus la punct în anul trecut. Rezultatele interesante obţinute din punct de vedere economic au determinat trecerea acestuia în industrie în viitorul apropiat.
Noutatea acestui procedeu constă în faptul că în locul metalelor alcaline folosite uzual în procesele electrolitice se folosesc săruri hidrotropice organice, de tipul sărurilor Mc. Kee, care permit obţinerea unor randamente superioare. Sărurile Mc. Kee, care nu sînt decît puţin solubile, însă, care măresc solubilitatea în apă a compuşilor organici, se prepară din condensarea aminelor alifatice sau eterociclice saturate sau a compuşilor cuaternari de amoniu saturaţi cu acizii aril - sau arilalchilsulfonici, conţinînd 6—12 atomi de carbon.
Un exemplu de sare Mc. Kee folosită în această electroliză este toluensulfonatul de tetraetilamoniu.
Procedeul electrolitic de fabricare a nitrilului adipic pus la punct de Monsanto comportă următoarele trei operaţii principale:
— amestecarea nitrilului acrilic cu o sare Mc. Kee;
— trecerea amestecului printr-o celulă de electroliză prevăzută cu catod de mercur şi anod de platină cu evacuarea continuă a amestecului de acid adipic rezultat şi de sare epuizată;
— extragerea nitrilului adipic în stare pură cu ajutorul unui solvent potrivit cu recircularea amestecului de nitril acrilic nereacţionat şi a sării Mc. Kee.
În procesul de electroliză, sarea Mc. Kee are un rol dublu. În primul rînd ea se disociază în ioni, care servesc drept suport pentru transportul curentului electric în celulă. În al doilea rînd, sarea Mc. Kee măreşte concentraţia nitrilului acrilic în soluţia supusă electrolizei. Un alt avantaj al acestei sări este că prezenţa ei nu duce la formarea de subproduse, ca nitrilul propionic, care pot reduce randamentul electrolizei.

În Belgia, la Uzina de la Hoboken a fost construit şi pus în funcţiune un cuptor pentru obţinerea tantalului cu o capacitate de producţie de 3,5 t/lună. Acest cuptor care este acţionat cu ajutorul unui fascicul de electroni permite obţinerea unor lingouri de tantal de 1,8 m lungime, cu un diametru de 110 mm, avînd o greutate de 280 kg fiecare.

Cu prilejul celui de-al 14-lea Congres de inginerie chimică, care a avut loc la Ontario — Canada, s-a prezentat un nou tip de cuptor de fluidizare denumit Fluohmic, în care căldura este produsă prin trecerea curentului electric prin electrozi montaţi într-un mediu fluidizat conductor, care permite obţinerea unei temperaturi de 2 300°C. Ca mediu fluidizat conductor a fost folosit cocsul de petrol. În modelul de cuptor descris creuzetul de formă cilindroconică, avînd un diametru de 125 mm, constituie electrodul inferior. Electrodul superior construit tot din grafit are partea inferioară cufundată în masa fluidizată, care se realizează prin introducerea unui curent de gaze pe la partea inferioară a creuzetului. Un principal dezavantaj al acestui cuptor constă în faptul că cocsul de petrol folosit drept mediu de fluidizare conductor intră în reacţie la temperatura de lucru cu anumite gaze, producîndu-se astfel reacţii nedorite. Noul cuptor prezintă, însă, şi o serie de avantaje, ca: realizarea unor temperaturi foarte ridicate ce permit utilizarea acestuia în cazul unor reacţii puternic endoterme, întrucît, în timp ce la cuptoarele cu pat fluidizat încălzite prin combustie, la care transferul de căldură de la gaz la stratul fluidizat începe să devină foarte puţin eficace, la temperaturi de peste 1 000°C, acest inconvenient nu apare la cuptorul Fluohmic.

Experienţele efectuate pînă acum pentru obţinerea directă a acidului cianhidric plecînd de la metan şi amoniac în absenţa completă a oxigenului, fapt ce are ca efect reducerea formării de produse secundare, sînt promiţătoare.

La sfîrşitul anului trecut, TVA a expus două procedee îmbunătăţite pentru fabricarea acidului fosforic pe cale umedă. Unul dintre acestea, denumit prin spumare, constă din amestecarea prealabilă a minereului cu acid fosforic diluat. Masa rezultată este introdusă într-un reactor, unde, sub o agitare continuă care aduce întreaga masă sub forma unei spume, se introduce acid sulfuric de 93%. Prin această metodă se realizează condiţii de filtrare mai bune a semihidratului format, se obţin o concentraţie mai mare a acidului fosforic şi o reducere a dimensiunilor utilajelor. Cel de-al doilea procedeu constă din atacul fosforitelor cu acid sulfuric monohidrat. Se obţine o pastă semigranulară, care este dezagregată şi spălată în contracurent cu apă caldă. Prin acest mod se obţine un acid fosforic cu 50—55% P_2O_5, fără să mai fie necesară operaţia de concentrare şi cea de filtrare. De asemenea, procedeul menţionat nu necesită o măcinare foarte fină a minereului.

O instalaţie modernă pentru fabricarea aluminiului prin electroliză, cu o capacitate de producţie de 15 000 t/an, a fost recent pusă în funcţiune în Italia. Instalaţia dispune de celule de 100 000 A cu electrod continuu de tip Soederberg-Montecatini. Pentru menţinerea unei atmosfere curate în zona de lucru instalaţia este prevăzută cu un dispozitiv puternic de aspiraţie, care conţine o baterie de turnuri de spălare cu spălare centrifugală. Această baterie permite totodată recuperarea majorităţii fluorului ce se degajă din baia de criolit.

În U.R.S.S. s-a construit la Novo-Lipetsk o uzină modernă de amoniac şi azotat de amoniu, a cărei funcţionare este în întregime automatizată. Ca materii prime se folosesc gazele provenite de la o industrie siderurgică din apropiere, precum şi azotul obţinut prin lichefierea aerului.

La una dintre instalaţiile de fabricare a carbidului din S.U.A., la care în prezent se efectuează lucrări pentru dublarea capacităţii de producţie, hidroxidul de calciu rezultat ca deşeu la generatoarele de acetilenă este uscat şi reintrodus în circuitul de fabricare a carbidului, pentru a se reduce preţul acetilenei obţinute.

Un nou procedeu pentru obţinerea oxigenului de înaltă puritate, din aer, fără lichefierea acestuia, a fost recent pus la punct de către Linde. Presiunea de lucru în acest procedeu este de numai 10 at în loc de 150 at, cît se practică în procedeele uzuale. Instalaţia este mai ieftină, şi consumul de energie mai redus. Noul procedeu constă în utilizarea fluidului regenerator în stare gazoasă în loc de lichidă, ca în procedeele uzuale. Capacitatea de producţie a noilor separatoare de oxigen este de 900 t/zi, cu posibilităţi de creştere pînă la 1 500 t/zi.

Cercetătorii de la Universitatea din Florida au constatat că pentru protejarea oţelurilor la acţiunea hidrogenului, care le măreşte fragilitatea, aplicarea unor straturi foarte subţiri de aur de ordinul a $2 \cdot 10^{-3}$ microni constituie un procedeu mai economic decît acela care foloseşte oţeluri speciale la confecţionarea utilajelor supuse acţiunii hidrogenului.

Vechiul procedeu B.A.S.F. de fabricare a acetatului de vinil pornind de la gaz metan, prin integrarea totală a fabricaţiei, şi care după anul 1945 a trebuit să fie abandonat datorită dificultăţilor întîmpinate, a fost recent îmbunătăţit. Vechiul procedeu constă în cracarea gazului natural cu formare de acetilenă şi oxid de carbon ca subprodus. Din acesta şi hidrogen rezultă metanol, care, cu oxid de carbon, duce la formarea de acid acetic. Dificultăţile întîmpinate la corodarea utilajelor sub presiune, precum şi separarea oxidului de carbon nereacţionat de bioxid de carbon şi metan în condiţii economice au împiedicat continuarea fabricaţiei în anii de după război. Îmbunătăţirea adusă constă în separarea oxidului de carbon cu ajutorul unui absorbant lichid selectiv la temperatură joasă, sub presiune, urmată de o decomprimare.

În industria clorosodică s-au realizat în ultimii ani o serie de progrese atît în domeniul electrolizei propriu-zise cît şi în cel al depozitării şi purificării saramurii şi al lichefierii şi depozitării clorului. Compresoarele moderne de clor lichid utilizate recent sînt rotative, folosind un inel lichid de acid sulfuric, sau sînt cu pistoane reciproce, avînd segmenţii confecţionaţi din politetrafluoretilenă. Pentru instalaţii de lichefiere a clorului de peste 150 t/zi se folosesc compresoare centrifugale cu mai multe trepte. La lichefiere presiunea folosită este în jurul celei atmosferice, iar răcirea directă a fost înlocuită cu răcirea indirectă. Pentru recuperarea în proporţii cît mai mari a clorului şi pentru reducerea conţinutului de hidrogen în clor, acesta este convertit fotochimic în acid clorhidric, iar acidul recuperat sub formă de soluţie, chiar la ieşirea gazelor din celule. În depozitarea clorului, vechile rezervoare de clor lichid de 50—150 t sînt înlocuite cu rezervoare sferice, funcţionînd la presiunea atmosferică, avînd capacităţi cuprinse între 600 şi 2 000 t.

În ceea ce priveşte tipurile de celule, la cele cu diafragmă folosirea unor anozi de titan platinaţi se apreciază că va permite o nouă dezvoltare a acestora. La celulele cu mercur, tendinţa este să se reducă tensiunea, mărindu-se densitatea de curent. Excedentul mare de hidroxid de sodiu, care rezultă paralel cu clorul, a determinat experimentarea unor noi tipuri de celule în care în locul mercurului drept catod se foloseşte plumb topit, iar ca electrolit, în loc de saramură, clorură de sodiu topită. În locul dezamalgamatorului, la noua instalaţie este montat un evaporator care separă sodiul sub formă de vapori de plumbul lichid, care se reintroduce în celulă. O asemenea instalaţie industrială va fi pusă în funcţiune în cursul acestui an la Newark — S.U.A.

Un grup de cercetători ai Institutului de chimie macromoleculară de pe lîngă Academia cehoslovacă de ştiinţe din Praga a pus la punct fabricarea industrială a unei noi poliamide alcaline. Această poliamidă cu utilizări largi în confecţionarea diferitelor repere în construcţia de maşini are o structură cristalină mai stabilă decît silamida, iar la temperaturi ridicate prezintă deformaţii mai mici. De asemenea, noua poliamidă alcalină este mai dură şi mai elastică şi prezintă o absorbţie de apă mai redusă. Proprietăţile electrice sînt de asemenea superioare, iar din punct de vedere chimic rezistă la acetonă, benzine, amoniac, alcooli, uleiuri vegetale şi minerale, soluţii de săpun şi de săruri.

O nouă categorie de materiale plastice, în care alături de legăturile covalente apar şi legături ionice, a fost realizată în S.U.A. În macromoleculele acestor materiale, denumite ionomeri, ionii metalici, ca sodiul, potasiul, magneziul sau zincul, realizează legături ionice între lanţurile de polietilenă ale căror legături sînt covalente. În funcţie de natura ionului şi de concentraţia acestuia, ionomerii au proprietăţi diferite. Experimentările făcute pe baza unei instalaţii semiindustriale au determinat trecerea la construirea unei uzine, care va intra în funcţiune în anul viitor. Ionomerii vor fi folosiţi la confecţionarea ambalajelor, a conductelor, a substanţelor peliculogene datorită unei aderenţe foarte bune, a obiectelor de uz casnic, precum şi ca adaos la izolaţii electrice, unde prezintă o rezistenţă bună la efectul Corona.

De asemenea, ionomerii se pretează a fi prelucraţi cu cantităţi mari de materiale de umplutură fără să-şi modifice proprietăţile fizico-mecanice.

În R. F. Germană s-au obţinut rezultate interesante în stabilizarea filamentelor corpurilor de iluminat incandescente, confecţionate din wolfram, prin adaos de fluoruri. Prin introducerea unor mici cantităţi de hexafluorură de wolfram sau de trifluorură de azot în amestecul de gaze, cu care se umple globul becurilor, se constată că durata de utilizare a becurilor se prelungeşte, iar pe peretele de sticlă al acestora nu se mai formează depozite rezultate din evaporarea filamentului. Randamentul luminos creşte în aceste condiţii cu 50%, iar strălucirea creşte de trei ori.

Becurile umplute cu argon funcţionează la o temperatură a filamentului de sub 3 000°C, în timp ce prin adaosul de compuşi ai fluorului temperatura de funcţionare a filamentului poate atinge 3 100°C, procesul de evaporare a filamentului nemaiavînd loc.

La Leverkusen în R.F.G. a fost pusă în funcţiune o instalaţie modernă de electroliză a acidului clorhidric de 30%, cu o capacitate de prelucrare de 60 000 t/an. Această instalaţie este menită să valorifice clorul din acidul clorhidric rezidual rezultat din procesele de clorurare substitutivă din industria de sinteză organică care a devenit în ultimii ani excedentar, şi care nu au utilizări, iar eliminarea lui în apele reziduale creează de asemenea mari dificultăţi.

Societatea japoneză Nippon Petrochemicals Company a achiziţionat de la Mid-Century—S.U.A. procedeul de fabricaţie a dimetiltereftalatului care constă din oxidarea *p*-xilenului cu aer într-o singură treaptă. Instalaţia care urmează a se construi la Yokohama cu o capacitate de producţie de 15 000 t/an dimetiltereftalat este evaluată la 12 mil. dolari. Întrucît o instalaţie economică de DMT are o capacitate de producţie de 30 000 t/an şi întrucît cerinţele de DMT pentru fabricarea de fibre poliesterice sînt în continuă creştere, se preconizează dublarea instalaţiei de la Yokohama în anul 1966.

Pentru dezvoltarea rapidă a şeptelului, în R. P. Ungară s-au luat măsuri pentru realizarea unei producţii de masă de biostimulatori. În acest scop, Institutul seroterapeutic de stat Phylaxia a experimentat folosirea de adaosuri de vitamine în prepararea nutreţurilor combinate, precum şi de antibiotice. Rezultatele obţinute au determinat măsuri pentru creşterea producţiei de vitamine B_1, B_{12} şi D_3. Restul de vitamine necesare preparării nutreţurilor combinate vor fi procurate prin import. De asemenea, s-au luat măsuri pentru sporirea producţiei de antibiotice, ca: penicilina, oxitetraciclina şi bacitracina, din care pentru ultimele două se prevăd cantităţi disponibile pentru export în cadrul ţărilor membre CAER, din care se vor obţine în compensaţie vitaminele necesare.

documentare

Procese şi aparate

Selecţia de dizolvanţi pentru distilarea extractivă

Întrucît teoria soluţiei nu este încă suficient de avansată pentru a permite aplicarea calculelor de separare la distilarea extractivă, s-a elaborat o metodă semiempirică, bazată pe aproximaţia Scatchard-Hildebrand. Această metodă poate fi aplicată pentru selecţia dizolvanţilor pentru diferite tipuri de sisteme, cu şi fără legături de hidrogen. Compararea dizolvanţilor la o fracţie molară de dizolvant aproape de unitate duce la o înşiruire bazată pe cel mai bun factor de separare.

Kyle, B. G. şi Leng, D. E. Ind. Eng. Chem. (Intern. Edition), **57**, nr. 2, febr. 1965, p. 43–48.

Automatizarea proceselor discontinue în industria chimică

Se descrie prototipul unei instalaţii universale de automatizare — reglaj pentru procesele din industria chimică. Modul în care a fost concepută automatizarea permite controlarea unui mare număr de elemente de reglaj, după un plan dinainte stabilit de succesiune în timp, cu posibilitatea de a supune fazele individuale distincte ale procesului la orice condiţii logice. Pe lîngă programul operator propriu-zis, instalaţia este prevăzută cu un reglaj programat al parametrilor variabili ai procesului. Instalaţia, concepută în bloc, permite posibilitatea unei adaptări simple pentru un mare număr de procese din producţia de materiale plastice, coloranţi, medicamente etc. Se dau schemele prototipului.

Singer, D. şi Podzimek, V. Chem. Průmysl, **15**, (40), nr. 1, ian. 1965, p. 18–22.

Tehnica modernă a uscării în industria chimică

Se prezintă în mod detaliat procedeul uscării în strat pseudofluidizat, aplicat diverselor materiale şi substanţe din industria chimică. Pentru uscarea materialelor pulverulente şi a granulelor se folosesc cu succes uscătoare-vibratoare, uscătoare-ciclon, o serie de uscătoare în strat fluidizat cu acţiune continuă, precum şi aparate de uscare combinate. Se utilizează de asemenea uscătoare-tambur ultrasonice şi uscătoare-tambur cu vid. Soluţiile şi suspensiile se anhidrizează în uscătoare peliculare, atomizoare şi aparate combinate de uscare şi granulare. Materialele păstoase, greu de prelucrat, se usucă în uscătoare continue cu bandă şi valţuri, uscătoare cu strat fluidizat şi atomizoare speciale (utilizate mai ales în industria coloranţilor). În încheiere se face o serie de recomandări privind standardizarea şi fabricarea în serie a uscătoarelor în strat fluidizat.

Romankov, P. G. şi Raşkovskaia, N. B. J. Vses. Him. Obşcestva im. D. I. Mendeleeva, **10**, nr. 1, 1965, p. 18–25.

Combaterea prafurilor din aer cu ajutorul spumei stabile

În urma cercetărilor efectuate utilizînd spuma stabilă pentru reţinerea prafului din aer, provocat de diferite manipulări din apropierea unui agregat pentru măcinarea calcarului, s-a constatat că eficacitatea desprăfuirii prin acest sistem este foarte mare şi duce la o umectare cu mult mai redusă a materialului decît desprăfuirea prin stropire cu apă. Se dă schema unui generator de spumă uscată. Se apreciază că sistemul elaborat se va putea aplica larg în instalaţiile industriale, unde se impune combaterea prafului chiar la sursele care îl generează.

Pikon, J. Przemysl. Chem., **44**, nr. 1, ian. 1965, p. 28–30.

Calcularea reactoarelor pentru sinteza metanolului cu ajutorul maşinilor electronice digitale

Cu ajutorul unui program pentru calculatoare electronice digitale s-a verificat o serie de reactoare pentru sinteza metanolului aflate în producţie. Viteza de reacţie a fost calculată cu ecuaţia lui Pasquon, ţinînd seama de corecţia pentru difuziunea în pori stabilită de Pasquon şi Dente. Rezultatele obţinute sînt în bună concordanţă cu cele obţinute în producţie. Ele permit folosirea programului de calcul ca model matematic pentru optimalizarea construcţiei de reactoare şi a unor parametri de producţie.

Lifka, W. şi Lucas, K. Chem. Tech., **17**, nr. 2, febr. 1965, p. 70–76.

Etanşarea aparatelor cu agitator

Aleksandrov, A. A. Khim. i Neft. Maşinostr., nr. 1, ian. 1965, p. 38–39.

Stimularea şi optimizarea unor reactori chimici

Boreskov, G. K. şi Slin'ko, M. G. Brit. Chem. Eng., **10**, nr. 3, mart. 1965, p. 170–174.

Adsorbţia oxidului de carbon într-o soluţie apoasă de lactat cuproamoniacal în turn cu umplutură

Thomas, W. J. şi Watkins, S. B. J. Appl. Chem., **15**, nr. 1, ian. 1965, p. 17–28.

Descrierea matematică a proceselor continue de dizolvare

Vigdorcik, E. M. şi Şeinin, A. B. Dokl. Akad. Nauk SSSR, **160**, nr. 4, febr. 1965, p. 879–882.

Chimie fizică

Modificarea capacităţii de schimb cationic şi a reţelei cristaline a unor biotiţi la tratarea cu cationiţi sintetici

S-au studiat capacitatea de schimb cationic şi modificarea reţelei cristaline a unor biotiţi sub influenţa cationiţilor sintetici de tip Amberlite IR-120 în formă H^+, Li^+, Na^+ şi K^+, înregistrîndu-se curbele de difracţie a razelor X. S-a constatat că ioniţii în formă H^+, Li^+ şi Na^+ determină o creştere accentuată a capacităţii de schimb cationic şi o modificare a reţelei cristaline a biotitului înspre vermiculit. Ionitul în formă K^+ are o influenţă redusă asupra caracteristicilor studiate. Se arată că cu cît raportul Fe/Mg în biotit este mai mare cu atît influenţa tratării cu cationiţi sintetici este mai redusă. Timpul de contact şi raportul cationit/mineral au un rol însemnat în transformările biotitului.

Bergseth, H. Kolloid Z., **201**, nr. 1, ian. 1965, p. 58–62.

Sisteme puternic bazice. V. Scara de aciditäţi H bazată pe ionizarea acizilor cu carbon

Se construieşte o scară de aciditäţi H pentru soluţii etanol-dimetilsulfoxid conţinînd etoxid de sodiu şi se măsoară valorile pK_a ale acizilor. Aceste valori merg de la 11,14 (nitrilmalonic) la 15,85 (4,4'-dinitrodifenilmetan) şi 21,0 (fluoren). Grupe atrăgătoare de electroni măresc mult täria acizilor cu carbon, valorile ΔpK_a la fluoren 9-substituit fiind pentru 9-ciano(-9,6), 9-metoxicarbonil(-8,1), 9-fenil(-2,4), intervenind însă şi efecte de inhibare a rezonanţei în anioni neplanari şi împiedicarea sterică.

Bowden, K. şi Stewart, R. Tetrahedron, **21**, nr. 2, febr. 1965, p. 261–266.

Interacţiunea ion-dizolvant în dizolvanţi micşti. III. Refracţia molară a unor electroliţi

S-au determinat indicii de refracţie pentru sulfat de sodiu, sulfat de magneziu, clorură de mangan, acetat de sodiu, acetat de bariu, acetat de magneziu şi acetat de potasiu, la 25°C, în vederea studierii variaţiei refracţiei molare a sărurilor cu compoziţia dizolvanţilor micşti. Valorile refracţiilor molare calculate pentru electroliţii menţionaţi, în amestecuri etanol-apă şi acetonă-apă, arată că refracţia molară a ionilor solvataţi este funcţie liniară a reciprocii constantei dielectrice a dizolvantului.

Padova, J. Can. J. Chem., **43**, nr. 2, febr. 1965, p. 458–462.

O teorie semiempirică a orbitalilor moleculari pentru complecşii metalelor de tranziţie

Fenske, R. F. Inorg. Chem., **4**, nr. 1, ian. 1965, p. 33–36.

Reacţii contribuind la stabilirea echilibrului la gaz de apă cînd se adaugă bioxid de carbon la o flacără oxihidrică

Dixon Lewis, G., Sutton, M. M. şi Williams, A. Trans. Faraday Soc., **61**, nr. 506, febr. 1965, p. 255–262.

Căldurile de formare a compuşilor organo-aluminici

Şaklov, I. K., Şmîreva, G. O. şi Gubianskaia, V. S. J. Fiz. Him., **39**, nr. 1, ian. 1965, p. 105–109.

Cataliză

Reacţii catalizate cu sodiu şi potasiu ale toluenului, etilbenzenului şi izopropilbenzenului cu izopren

Alchenilarea (la circa 125°C, sub azot, în prezenţa dispersiilor de sodiu sau de potasiu) alchilarenelor cu izopren, în prezenţa *o*-clortoluenului, este determinată de stabilităţile relative ale carbanionilor rezultaţi şi de efectul de mărime al ionilor de metale alcaline în starea de tranziţie. Raportul între monoaductul rezultînd din «adiţie cap» şi «adiţie coadă» este 2,77, 1,88 şi 1,98 pentru toluen, etilbenzen şi izopropilbenzen în prezenţa sodiului şi 3,04, 2,54 şi 3,30 pentru aceleaşi hidrocarburi în prezenţa potasiului. Vitezele relative de alchenilare (viteza pentru toluen = 1,00) sînt 1,00 pentru etilbenzen, 0,058 pentru izopropilbenzen (în prezenţa sodiului), 1,12 pentru etilbenzen şi 0,449 pentru izopropilbenzen (în prezenţa potasiului).

Pines, H. şi Sih, N. C. J. Org. Chem. **30**, nr. 1, ian. 1965, p. 280–284.

Un nou sistem catalitic pentru dimerizarea etenei

Noul sistem catalitic, studiat cu rezultate bune, pentru dimerizarea etenei constă dintr-un amestec de compuşi de cobalt şi combinaţii organice ale aluminiului. Drept compus organo-metalic se pot folosi trietilaluminiul, hidrura de diizobutilaluminiu, etoxidietilaluminiul şi tetraetilaluminatul de sodiu. Componenta cu conţinut de cobalt poate fi acetilacetonatul cobaltic sau cobaltos şi acetatul cobaltos. Catalizatorul se obţine prin amestecarea celor două componente într-un dizolvant adecvat (benzen, heptan, eter etilic, tetrahidrofuran sau trietilamină) sub atmosferă de azot sau etenă. În aceste condiţii, dimerizarea etenei are loc cu o viteză apreciabilă chiar la 0°C. Randamentul optim în *n*-butenă se ridică la 36,2% faţă de olefină introdusă, fiind obţinut în următoarele condiţii: presiunea (de etenă) 8 atm, temperatura 30°C, timpul de reacţie 30 min, raportul molar dintre trietilaluminiu şi acetilacetonatul de cobalt fiind egal cu 4.

Nata, G. Chem. Ind, nr. 5, ian. 1965, p. 223.

Condensarea catalitică a alcoolilor acetilenici cu cetone şi amoniac

Încercînd a extinde reacţia de condensare a alchilvinilacetilenelor cu amoniac şi cetone — în care se obţine ca produs principal piridina substituită — la arilvinilacetilene, în prezenţă de fosfat de cadmiu depus pe alumină, s-a constatat că în cazul 2-metil-4-fenilbuten-1-inei-3 şi 2-fenilbuten-1-inei-3 nu se obţin aceste piridine. Din această cauză, pentru condensarea în prezenţa catalizatorului de fosfat de cadmiu pe alumină, s-a folosit metilfeniletinilcarbinolul, cînd se obţine ca produs principal 2,6-dimetil-3-fenilpiridina, iar ca produs secundar, cantităţi apreciabile de 2,4,6-trimetilpiridină.

În mod analog, pe această cale se obţin din dimetiletinilcarbinol 2,3,5,6-tetrametilpiridina şi 2,3-dimetil-6-etilpiridina. Piridinele obţinute au fost identificate pe baza spectrelor IR.

În ceea ce priveşte catalizatorul de fosfat de cadmiu depus pe alumină, este interesant de remarcat că activitatea acestuia creşte în primele ore de funcţionare pentru a atinge un nivel maxim, după care se menţine constantă.

Vasilieva, E. D., Kotliarevski, I. L. şi Faierstein, I. M. Izv. Akad. Nauk, SSSR, Ser. Him. nr. 2, febr. 1965, p. 322–330.

Influenţa prelucrării Al_2O_3 cu acid acetic asupra activităţii acestuia în reacţia de deshidratare a pentanolului-1 şi în cea de izomerizare a pentenei-1

Datele din literatura de specialitate referitoare la influenţa aciditäţii catalizatorilor asupra activităţii sale în reacţiile de deshidratare sînt contradictorii. Pornind de la faptul că oxidul de aluminiu din comerţ conţine cantităţi apreciabile de combinaţii greu solubile de sodiu (0,07–0,38% Na), care scad activitatea sa catalitică, în lucrare s-a urmărit influenţa spălării acestui catalizator cu acid acetic asupra activităţii lui în reacţiile de deshidratare a alcoolului *n*-amilic primar şi a izomerizării pentenei-1, astfel formate. Se ştie că acidul acetic nu dizolvă oxidul de aluminiu, iar acetatul de sodiu format în urma acestei prelucrări este uşor spălat cu apă. În ceea ce priveşte acidul adsorbit pe suprafaţa catalizatorului, acesta este complet îndepărtat prin calcinarea acestuia la 400–450°C.

După o astfel de prelucrare a oxidului de aluminiu, activitatea sa catalitică în reacţia de deplasare a dublei legături olefinice a crescut, în timp ce cea de deshidratare a alcoolului rămîne aproape neschimbată. În cursul tratamentului catalizatorului are loc o îndepărtare a ionilor de sodiu, aciditatea lui crescînd, iar suprafaţa sa specifică rămînînd aproape aceeaşi. Datele obţinute confirmă ipoteza că cele două reacţii studiate (deshidratarea alcoolului şi izomerizarea olefinei) au loc pe diferite centre ale suprafeţei catalizatorului.

Şarf, V. Z., Freidlin, L. H. şi Tuhtamuradov, Z. T. Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Him. nr. 2, febr. 1965, p. 385–387.

Efectul otrăvirii unui catalizator de nichel asupra reacţiei orto-para a hidrogenului

Efectul otrăvirii nichelului Raney cu piridină asupra transformării orto-para a hidrogenului a fost studiat într-un sistem fără gradient, la 20–90°C şi la viteze spaţiale de $4 \cdot 10^5 - 3 \cdot 10^6 h^{-1}$. Pe măsură ce catalizatorul se acoperă cu piridină, viteza de reacţie scade ($k = 3{,}6 \cdot 10^6 h^{-1}$ la 0% acoperire, $0{,}28 \cdot 10^6$ la 40% acoperire, $0{,}02 \cdot 10^6$ la 100% acoperire — strat monomolecular, 0,0 la > 100%), dar energia de activare rămîne aproximativ constantă $E = 5{,}5 \pm 0{,}3$ kcal/mol. Rezultatul se explică pe baza relaţiei Brönsted — Temkin pentru diferitele centre active de pe suprafaţa catalizatorului eterogen, datorită căreia valoarea aparentă a lui E rămîne constantă, în ciuda modificărilor valorii reale, compensate de modificări direct opuse ale căldurii de adsorbţie.

Davîdova, I. R., Kiperman, S. L. J. Fiz. Him. **39**, nr. 1, ian. 1965, p. 18–20.

Folosirea catalizatorilor de platină la presiuni mari

Se prezintă şi se discută rezultatele cercetărilor efectuate pe substanţe-model şi pe amestecuri de hidrocarburi în vederea lămuririi dependenţei de presiune a reacţiilor de izomerizare şi hidroscindare în domeniul 40—230 kp/cm². S-a constatat că, în condiţiile de reformare, acţiunea de hidroscindare a catalizatorilor creşte o dată cu creşterea presiunii pînă la un maxim, după care scade, cu toată creşterea continuă a duratei de contact al hidrocarburilor pe catalizator. Acest maxim nu a fost stabilit exact; se consideră însă a fi la punctul 100 kp/cm². Cercetări pe substanţe-model au arătat că reacţia totală a hidrocarburilor iniţiale se deplasează îndărăt cu creşterea presiunii peste 100 kp/cm² şi calitatea produselor de scindare este influenţată; se constată o slabă deplasare spre formarea de componente gazoase.

Thielebeule, W. şi Hey, G. Chem. Tech., **17**, nr. 2, febr. 1965, p. 87—90.

Influenţa sărurilor de crom şi nichel asupra proprietăţilor de sorbţie şi catalitice ale negrului de paladiu

Zakumbaeva, G. D. şi Zakarina, N. A. Dokl. Akad. Nauk SSSR, **160**, nr. 4, febr. 1965, p. 829—832.

Cinetică

Cinetica reacţiilor în curgere într-un reactor nesecţionat, un sistem de reactoare legate în serie şi un reactor secţionat cu amestecare ideală

Pe baza ecuaţiei bilanţului de materiale se deduc ecuaţii generale pentru cinetica reacţiilor omogene şi eterogene în curgere într-un reactor nesecţionat, un sistem de reactoare consecutive şi un reactor secţionat cu amestecare ideală. Travaliul unui lanţ de reactoare legate succesiv tinde spre cel al unui reactor cu deplasare ideală, pe măsură ce creşte numărul de reactoare. În absenţa curenţilor de contraamestecare, travaliul unui reactor secţionat corespunde celui al unui lanţ de reactoare legate succesiv. În prezenţa acestor curenţi, un reactor secţionat se comportă ca un reactor nesecţionat, secţionarea ducînd doar la o îmbunătăţire a amestecării, cu mărirea randamentului în produs final.

Pancenkov, G. M. şi Şnaider, G. S. J. Fiz. Him., **39**, nr. 1, ian. 1965, p. 100—104.

Cinetica oxidării metanului în unde de şoc

S-a studiat mecanismul oxidării metanului în unde de şoc reflectate, măsurîndu-se simultan perioada de inducţie a absorbţiei de OH (3 067 Å) şi aceea a creşterii presiunii. De asemenea, în unele cazuri au fost analizate, prin cromatografie de gaze, produsele de reacţie.
S-a stabilit, în condiţiile experimentale aplicate, că etapa determinantă de viteză pentru întreaga reacţie a amestecurilor bogate în metan, cu raportul $CH_4/O_2 = 6$, este: $CH_4 + O_2 \rightarrow CH_3 + H_2O$, pe cînd în cazul amestecurilor sărace în metan, cu raportul $CH_4/O_2 = 3/7$, ea este $CH_2O + O_2 \rightarrow HCO + HO_2$. De asemenea, s-a stabilit că etapa determinantă de viteză pentru formarea de OH a amestecurilor sărace este $CH_3 + O_2 \rightarrow CH_2O + OH$. În cazul amestecurilor intermediare, cu raportul $CH_4/O_2 = 1,5$, întreaga reacţie pare să fie controlată mai ales de reacţia: $CH_1 + O_2 \rightarrow CH_3 + HO_2$.

Myama, H. şi Takeyama, T. Bull. Soc. Chem. Japan, **38**, nr. 1, ian. 1965, p. 37—43.

Cinetica şi mecanismul de descompunere termică a aldehidei propionice. I. Reacţia neinhibată

Descompunerea termică a aldehidei propionice a fost studiată în domeniul de temperatură 520—560°C şi la presiuni de la 20 la 300 mm col. Hg. S-a stabilit că în acest domeniu de temperatură şi de presiune, ordinul total de reacţie este cuprins între 1,25 şi 1,30. Prezenţa de gaze inerte nu influenţează viteza de formare a produselor de reacţie. S-a arătat de asemenea că reacţia ar putea fi considerată formată din două părţi, astfel încît viteza totală poate fi exprimată ca :

$$v = k[C_2H_5 - CHO]^{3/2} + k'[C_2H_5CHO]^{1/2}.$$

Se discută mecanismul întregii reacţii, formarea etanului şi etilenei ca produse de reacţie, energiile de activare şi se face o comparaţie cu piroliza aldehidei acetice.

Laidler, K. J. şi Eusuf, M. Can. J. Chem., **43**, nr. 1, ian. 1965, p. 268—277.

Cinetica hidrolizei acide a anhidridelor benzoice substituite în amestecuri de dioxan-apă

S-au măsurat constantele vitezei de hidroliză a anhidridelor benzoică, *p*-nitro-, *p*-cloro- şi *p*-metoxibenzoică, catalizată de acidul percloric, în amestecuri de dioxan-apă conţinînd cantităţi mici de apă.
Din efectele de dizolvant observate şi valorile entropiei de activare, s-a dedus că hidroliza acidă a anhidridei *p*-metoxibenzoice decurge după mecanismul *A*2 în toate amestecurile de dioxan-apă de la 0,05 *M* la 10 *M* în apă. Anhidrida benzoică şi anhidrida *p*-clorobenzoică hidrolizează de asemenea după mecanismul *A*2 în amestecurile bogate în apă, dar cînd concentraţia apei în dioxan scade, mecanismul de hidroliză este de tip *A*1. Substituenţii acceptori de electroni accelerează uşor hidroliza anhidridelor după mecanismul *A*2 şi inhibă puternic hidroliza după mecanismul *A*1.

Koskikallio, J. Acta Chem. Scand., **18**, nr. 10, dec. 1964, p. 2 248—2 254.

Sisteme metal-carbonil-halogenuri ca surse de radicali liberi: carbonili de reniu şi doi derivaţi de trifenilfosfină

Sistemul carbonil de reniu — tetraclorură de carbon este un iniţiator slab pentru polimerizarea metacrilatului de metil, în comparaţie cu sisteme similare conţinînd alţi metal-carbonili. Cinetica polimerizării cu $Re_2(CO)_{10} - CCl_4$ este exprimată prin relaţia $\omega_0 = 2.10^{-3} [Re_2(CO)_{10}]^{\frac{1}{2}}$ moli/l. s la 80°C, la $CCl_4 = 0,188$ mol/l, valabilă pentru $[Re_2(CO)_{10}] < 1,9 . 10^{-4}$ moli/l. Viteza de reacţie depinde de concentraţia tetraclorurii de carbon. La $[Re_2(CO)_{10}] = 2,08 . 10^{-3}$,

$$v = 4,75.10^{-5} \left[\frac{[CCl_4]}{7.10^{-3} + [CCl_4]}\right]^{\frac{1}{2}} \text{moli/l. s.}$$

Energia de activare totală este de 16,6 kcal/mol. Prezenţa trifenilfosfinei [complecşi $Re_2(CO)_8(PPh_3)_2$ şi $Re_2(CO)_3(PPh_3)_2$] măreşte viteza de reacţie. Se propune un mecanism prin scindarea grupelor fosfinice de la carbonil.

Bamford, C. H., Eastmond, G. C. şi Maltman, W. R. Trans. Faraday Soc., **61**, nr. 505, febr., 1965, p. 267—273.

Măsurători cinetice asupra polimerizării izobutilenei, iniţiată cu radiaţii gamma ale cobaltului-60, în prezenţa oxidului de zinc

Studiul dilatometric al polimerizării izobutenei iniţiate cu radiaţii gamma ale cobaltului-60 a fost făcut în prezenţa oxidului de zinc (0,17 şi 17,4 m²/g), aditiv solid care măreşte viteza reacţiilor cationice. Peste o anumită limită, viteza de reacţie nu depinde de viteza de agitare. La —78°C, viteza de reacţie este maximă la 40—50% ZnO, la orice intensitate nominală (390—5 775 rad/h) sau tip de oxid de zinc. Constanta de viteză variază foarte puţin ($1,38.10^{-3}$ moli/l. s la 273°K, $1,36.10^{-3}$ moli/l. s la 195°K) cu temperatura, dînd o energie de activare totală de —0,01 kcal/zero în limita erorilor experimentale, în timp ce masa moleculară trece de la 10^5 la $> 72.10^5$. Se propune un mecanism de reacţie cu iniţiere şi terminare la suprafaţa particulelor de oxid de zinc.

Dalton, F. L. Polymer, **6**, nr. 1, ian. 1965, p. 1—13.

Chimie anorganică

Extracţia niobiului cu acid di-*n*-butilfosforic

S-a cercetat repartiţia unor microcantităţi de niobiu între soluţii de acid sulfuric şi acid clorhidric şi o soluţie de acid di-*n*-butilfosforic în cloroform. S-a constatat

că, în cazul soluţiilor sulfurice, există o dependenţă complexă între valoarea extracţiei în funcţie de concentraţia H_2SO_4 şi metoda de preparare a soluţiei iniţiale de niobiu. Este posibilă realizarea unei extracţii practic cantitative a niobiului din soluţii de 0,5—11 *n* HCl, la o concentraţie a $H_2SO_4 \leqslant 1$ *n*. Durata atingerii echilibrului nu trece de 10 min. Natura soluţiilor de niobiu influenţează considerabil procesul.

Privalova, M. M. şi Konovalova, V. F. J. Neorgan. Him. 10, nr. 1, ian. 1965, p. 251—258.

Compuşi de adiţie ai clorurii de titan (IV) conţinînd elemente din grupele V şi VI ca atomi donori

S-au preparat şi studiat complecşi de tipul $TiCl_4.L$, unde *L* reprezintă un ligand mono- sau bidentat, avînd P, As, S sau Se ca atom donor. De asemenea au fost preparaţi complecşi $TiCl_4.2L$ cu trifenilfosfină şi dialchilsulfură. Pentru unii dintre aceşti complecşi s-au examinat şi spectrele în infraroşu îndepărtat.

Westland, A. D. şi Westland, L. Can. J. Chem., 43, nr. 2, febr. 1965, p. 426—430.

Sistemul binar $K_2SO_4—CaSO_4$

S-a cercetat sistemul binar $K_2SO_4—CaSO_4$, important prin faptul că este o parte integrantă a sistemului $NaCl—K_2SO_4$, $MgSO_4—CaSO_4$. El a fost studiat prin intermediul curbelor de încălzire-răcire, analize termice diferenţiale, al cercetării unor probe vitrifiate, al identificării produselor cu raze X. S-au determinat limitele de formare a soluţiei solide de $CaSO_4$ în K_2SO_4 şi existenţa unui eutectic la 875°C, corespunzător unui conţinut de 34% greutate $CaSO_4$ în sistem. Punctul de topire incongruent al langbeinitului ($K_2SO_4.2\,MgSO_4$) este de 1 011°C.

Rowe, J. J., Morey, G. W. şi Hansen, J. D. J. Inorg. Nucl. Chem., 27, nr. 1, ian. 1965, p. 53—58.

Descompunerea oxidului de azot la presiuni ridicate

Viteza de descompunere a oxidului de azot poate fi accelerată cu ajutorul catalizatorilor, al presiunilor ridicate şi al temperaturilor ridicate. S-au cercetat condiţiile de descompunere a oxidului de azot la temperaturi cuprinse între 30 şi 50°C şi la presiuni de peste 400 atm. Descompunerea conform reacţiei $3\,NO \rightarrow N_2O + NO_2$ urmează cinetica unei reacţii de ordinul trei. Au fost determinate compoziţiile gazelor şi constantele vitezei de reacţie în diferite condiţii de temperatură şi presiune.

Melia, T. P. J. Inorg. Nucl. Chem., 27, nr. 1, ian. 1965, p. 95—98.

Azotaţii de bismut. IV. **Prepararea şi proprietăţile $Bi(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$**

În cadrul studiului general al hidrolizei soluţiilor de azotaţi ai Bi^{3+}, s-au preparat şi cercetat proprietăţile sării neutre $Bi(NO_3)_3.5\,H_2O$.

Comportarea termică a substanţei a fost urmărită prin descompunere izobară şi analiză termică diferenţială, iar produsele de descompunere au fost caracterizate cu ajutorul analizei chimice şi spectrelor de raze X şi IR. Se descrie modul de preparare a substanţei.

La încălzire în condiţii de echilibru, $Bi(NO_3)_3{\cdot}5\,H_2O$ se transformă, la 50—60°C, în $[Bi_6O_6]_2(NO_3)_{11}(OH){\cdot}6H_2O$ care trece la 77—130°C în $[Bi_6O_6](NO_3)_6{\cdot}4\,H_2O$. La 400—450°C descompunerea este terminată şi se formează α-Bi_2O_3, care trece la 720—740°C, reversibil, în modificaţia de temperatură înaltă δ-Bi_2O_3.

Gattow, G. şi Kiel, G. Z. Anorg. Allgem. Chem., 335, nr. 1,ian. 1965, p. 61—73.

Contribuţii la chimia elementelor tantal şi niobiu. XXXVI. **Bromurile inferioare de tantal**

Schäfer, H., Gerken, R. şi Scholz, H. Z. Anorg. Allgem. Chem. 335, nr. 1—2, ian. 1965, p. 96—103.

Industrie anorganică

Despre fosfatul de bor. II. **Preparare prin reacţia în fază dispersă în mediu organic**

Pentru eliminarea inconvenientelor inerente la prepararea fosfatului de bor după procedeele cunoscute, s-a propus realizarea reacţiei între acidul fosforic şi acidul boric (sau produsele sale de deshidratare) prin adăugarea acidului fosforic, sub agitare, la compusul boric suspendat în mediu organic. Apa de reacţie sau cea introdusă cu reactivii este îndepărtată prin distilare azeotropă cu dizolvantul, care, după separare de apă, este reintrodus în proces. După acest proces, mai rapid şi mai simplu decît cele utilizate, se obţine un produs granulat şi poros. S-au cercetat factorii care influenţează granulaţia fosfatului de bor, precum şi consumul de căldură, stabilindu-se că la o viteză de adăugare de acid fosforic de 3—3,5 ml/min şi o concentraţie de 75—85% acid fosforic, consumul de căldură este de 600—800 cal/g fosfat de bor.

Tehnica distilării azeotropice, care pînă în prezent era limitată la domeniul compuşilor organici, va face posibilă prepararea, la temperaturi relativ joase, a unor compuşi anorganici anhidri sau cu un conţinut controlat de apă.

Baccaredda, M., Nencetti, G. E. şi Tartarelli, R. Chim. Ind. (Milano), 47, nr. 2, febr. 1965, p. 148—155.

Adsorbţia într-o instalaţie modernă de acid azotic

Martin, E. Ind. Chim. Belge, 30, nr. 2, febr. 1965, p. 136—144.

Îngrăşăminte

Biochimia microelementelor şi problemele nutriţiei nitrice a plantelor

Cercetări au arătat că microelementele (Mo, Cu, Co Mn şi Fe) permit activizarea enzimelor, care catalizează fixarea azotului molecular, reducerea azotaţilor, azotiţilor, hidroxilaminei, sinteza aminoacizilor şi a proteinelor şi alte reacţii ale metabolismului azotului la plantele superioare şi microorganisme. Se fac o serie de consideraţii asupra mecanismului biochimic al acestor procese.

Astfel, se examinează rolul microelementelor în intensificarea acţiunii enzimelor care catalizează reducerea şi asimilarea azotaţilor de către plante (nitrat-, nitrit- şi hidroxilaminreductaza), precum şi a dehidrogenazelor, care asigură afluxul necesar de hidrogen activat, necesar pentru reducerea azotului atmosferic. Se urmăreşte de asemenea stabilirea unei relaţii între fotosinteză şi fixarea azotului molecular.

Peive, Ia. V. Vestn. Akad. Nauk SSSR, 34, nr. 1, ian. 1965, p. 42—50.

Obţinerea fosfatului de magneziu la un preţ redus printr-un procedeu nou

Se descrie o instalaţie-pilot pentru obţinerea fosfatului de magneziu prin reacţia dintre fosfatul tricalcic şi clorura de magneziu anhidră. Reacţia are loc la temperatura de 400—450°C în cazul carnalitului tehnic, respectiv 500—550°C în cazul carnalitului pur. Produsul finit uscat conţine 36,9% P_2O_5, 6,1% CaO şi 40,7% MgO, 66% din P_2O_5 este solubil în citrat. Sărurile de calciu formate, precum şi sărurile de sodiu şi de potasiu se separă de fosfatul de magneziu.

Fosfatul de magneziu se poate aplica ca atare în sol sau poate servi la fabricarea îngrăşămintelor complexe, utilizate în special în solurile sărace în magneziu.

Baniel, A. M., Bazevi, E. L., Blumberg, R., Lavie, S. şi Heimann, H. H. J. Agr. Food Chem., 13, nr. 1, ian.-febr. 1965, p. 88—91.

Metale neferoase şi rare

Mecanismul şi cinetica de formare a cuprului metalic în procesul de oxidare a Cu_2S

Dată fiind marea importanţă practică a procesului de oxidare a sulfurii de cupru, precum şi lipsa de concordanţă dintre diferitele lucrări referitoare la acest proces,

s-au cercetat, atît din punct de vedere teoretic cît şi practic, mecanismul şi cinetica oxidării Cu_2S, în intervalul de temperaturi de 300—1 150°C. S-a stabilit că oxidarea Cu_2S la temperaturi de peste 800°C decurge conform reacţiei:

$$Cu_2S + O_2 \rightarrow Cu + SO_2,$$

cu formare de cupru metalic. Studiul experimental al cineticii procesului de oxidare a Cu_2S la 800°C a permis să se determine variaţia randamentului de extracţie al cuprului în funcţie de temperatura şi durata procesului.

Karwan, T. Rudy Metale, **10**, nr. 1, ian. 1965, p. 3—11.

Un nou procedeu şi o instalaţie industrială pentru valorificarea integrală a piritelor

A fost pus la punct un nou procedeu de valorificare integrală a piritelor, cu producerea de acid sulfuric, energie electrică şi pelete, care constituie un minereu de fier cu un conţinut ridicat în fier. Prăjirea piritelor se face în cuptoare cu pat fluidizat; SO_2 obţinut serveşte la producerea H_2SO_4 prin procedeul catalitic, iar cenuşile sînt reduse, de asemenea, într-un cuptor cu pat fluidizat la magnetit. Se obţine un concentrat de fier complet desulfurat, cu circa 66% Fe. Căldura rezultată din arderea piritei serveşte la obţinerea de energie electrică, prin intermediul aburului. Se dau scheme şi date asupra funcţionării unei instalaţii industriale.

Colombo, U. Ing. Chim. Ital., supl. la Chim. Ind. (Milano), **1**, nr. 1, ian.-febr. 1965, p. 21—28.

O tehnologie pentru obţinerea pulberii de cupru în autoclavă

În vederea satisfacerii necesarului crescînd de pulbere de cupru, legat de producerea pieselor metaloceramice, s-a pus la punct un procedeu de obţinere a pulberii de cupru în autoclavă. Soluţiile de săruri de cupru obţinute prin leşierea diferitelor materii prime cu un conţinut de 140—150 g/l Cu, după o purificare prealabilă, au fost reduse în autoclavă cu hidrogen gazos. Temperatura de lucru a fost de 190—195°C, presiunea parţială a hidrogenului circa 20 atm (presiunea totală a fost 40—45 atm).

Calculele tehnico-economice orientative au arătat că preţul de cost al pulberii de cupru obţinute în autoclave este cu circa 20% mai ieftin decît cel al pulberii electrolitice. Calitatea produsului este întrutotul corespunzătoare.

Sobol, S. I. şi Konov, A. V. Ţvet. Met., **38**, nr. 1, ian. 1965, p. 22—27.

Radiochimie

Sinteza unor combinaţii cu atomi marcaţi. XII. Acidul nicotinic (4,6-^{14}C) şi *N*-metil-3-carboxi-6-piperidina (4,6-^{14}C)

Sinteza acidului nicotinic şi a *N*-metil-3-carboxi-6-piperidinei cu atomi de carbon marcaţi în poziţiile 4 si 6 a fost efectuată pentru o serie de cercetări în domeniul biosintezei după următorul procedeu. Prin condensarea glicerinei-(1,3-^{14}C) cu anilină după metoda Skraup se obţine chinolina cu atomi de carbon marcaţi în poziţiile 2 şi 4. Oxidarea ulterioară a chinolinei duce la acidul nicotinic, marcat în poziţiile 4 şi 6. Prin *N*-metilarea acestuia cu dimetilsulfat se obţine sulfatul de trigonelină. Acesta se tratează cu $K_3[Fe(CN)_6]$ în mediu alcalin, în mod similar cu procedeul aplicat de Huff, obţinîndu-se *N*-metil-3-carboxi-6-piridona (4,6-^{14}C). Prin hidrogenare în prezenţă de oxid de platină se obţine piperidona respectivă.

Gross, D., Feige, A. şi Schütte, H. R. Z. Chem., **5**, nr. 1, ian. 1965, p. 21.

Cromatografia anorganică în strat subţire. X. Cromatografia în strat subţire ca metodă auxiliară în radiochimie

S-a aplicat cromatografia în strat subţire la separarea amestecurilor de izotopi radioactivi. Astfel, utilizînd cantităţi reduse de azotat de uranil, s-a putut separa rapid şi eficace izotopul ^{234}Th din $UO_2(NO_3)_2.6H_2O$ tehnic. Într-o altă experienţă s-a încercat separarea ^{38}Cl, ^{35}S şi ^{32}P din produsele de iradiere a NH_4Cl cu neutroni. Pe cromatogramă, fosfatul rămîne la start, sulfatul în mijloc şi clorura în partea superioară a cromatogramei. ^{36}Cl nu a putut fi identificat întrucît are un timp de înjumătăţire de 3,2 10^5, iar durata de iradiere a fost de numai o oră. S-a constatat că radiaţiile moi se pot măsura uşor pe cromatogramele în strat subţire, deoarece absorbţia straturilor este neînsemnată.

Seiler, H. şi Seiler, M. Helv. Chim. Acta, **48**, nr. 1, febr. 1965, p. 117—119.

Chimie organică

Compuşi organo-fosforici. XV. O nouă metodă de preparare a aminofosfinelor şi unele dintre reacţiile lor

Aminofosfinele reprezintă materia primă pentru prepararea oxizilor fosfinici terţiari asimetrici, care servesc drept aditivi la detergenţi.

Se descrie prepararea dialchilaminodifosfinelor $R_2PNR'R''$ ($R = CH_3, C_2H_5$, i-C_4H_9, $R'R'' = CH_3, C_2H_5$, $R' = CH_3$, $R'' = C_6H_5$) şi a bis-dialchilamino-alchilfosfinelor $RP(NR'_2)_2$ ($R = C_2H_5$, i-C_4H_9, $R' = CH_3$) şi reacţiile lor cu alcoolii şi PCl_3. Se descrie de asemenea sinteza oxizilor fosfinici terţiari asimetrici $R_2R'P=O$ ($R = CH_3, C_2H_5$, $R' = C_{12}H_{25}$). În încheiere se prezintă reacţiile de alchilare a PCl_3 cu $Al(C_2H_5)_3$ şi CH_3AlCl_2, prin care se obţin $(C_2H_5)_2PCl$ şi $(CH_3)_2PCl$ cu randamente de 40%.

Maier, L. Helv. Chim. Acta, **47**, nr. 8, dec. 1964, p. 2 129—2 137.

Reacţia dintre suboxidul de carbon şi diazometan

Din diazometan şi suboxid de carbon s-au obţinut, în prezenţă de metanol, următorii compuşi: malonatul de metil, succinatul de metil, glutaratul de metil şi 3-oxociclobutancarboxilatul de metil. Aceşti compuşi au putut fi uşor identificaţi pe baza spectrelor lor în infraroşu şi de rezonanţa magnetică nucleară. Prin cromatografie de gaze preparativă s-au putut izola de asemenea alte patru componente a căror structură nu a fost încă stabilită. Pe baza rezultatelor obţinute s-a propus următorul mecanism: o moleculă de diazometan reacţionează cu o moleculă de suboxid de carbon, formînd astfel o oxociclopropanonă nesaturată. Aceasta reacţionează mai departe cu două molecule de metanol, obţinîndu-se 1-hidroxi-1-metoxi-2-metoxicarbonilciclopropan, sau cu o altă moleculă de diazometan şi, în continuare, cu o moleculă de metanol, cu formare de 3-oxociclobutancarboxilatul de metil.

Dacă malonatul de metil se formează din două molecule de metanol şi o moleculă de suboxid de carbon, ceilalţi doi esteri se obţin în faza de purificare pornind de la premisa că semiacetalii ciclopropanonei izomerizează la temperaturi ridicate la esterii acidului propionic.

Schaafsma, S. E., Steinberg, H. şi De Boer. Th. J. Rec. Trav. Chim., **84**, nr. 1, ian. 1965, p. 113—117.

Clorurarea directă a ciclopentadienei în fază lichidă

Se descrie un nou procedeu de clorurare a ciclopentadienei care constă în faptul că procesul are loc în fază lichidă în etapa reacţiei de adiţie, la rece, drept agent de clorurare folosindu-se un amestec de acid clorhidric gazos şi clor. Reacţiile de substituţie, care servesc simultan drept sursă de acid clorhidric gazos, au loc separat, sub încălzire (105—110°C). Triclorciclopentanul obţinut în prima etapă preia cu el o parte a căldurii de reacţie, pe care o transportă în etapa a doua a procesului. Sistemul (se dă schema) funcţionează continuu, la un consum teoretic de clor şi permite obţinerea policiclopentanilor cu diferite greutăţi specifice (de la circa 1,5 pînă la 1,7) şi cu un conţinut de polimeri de circa 2%.

Macko, J. Chem. Zvesti, **19**, nr. 1, 1965, p. 55—59.

O nouă metodă de laborator pentru obţinerea vinilacetilenei

În condiţii de laborator, obţinerea vinilacetilenei după metoda cunoscută a lui Newland este anevoioasă. În lucrare se descrie o nouă metodă de obţinere a acestui

compus acetilenic din 1,3-diclorbutena-2, care rezultă ca deşeu la fabricarea cloroprenului. Tratată cu alcalii în condiţii blînde, 1,3-diclorbutena-2 se transformă în derivatul alcoxi corespunzător. Pentru a se realiza o dehidroclorurare completă a 1,3-diclorbutenei-2, se încălzeşte aceasta cu o soluţie concentrată de KOH în etilglicol (celosolv), timp de 10—12 ore, la 90°C pe baie de apă. Se obţine vinilacetilenă cu un randament de 82%.

Babaian, V. O. J. Prikl. Him. **38**, nr. 2, febr., 1965, p. 448—449.

Reacţiile compuşilor alchillitici cu bazele. Formarea de complecşi între etillitiu şi etoxid de litiu în dizolvanţi hidrocarbonaţi

Măsurători de coborîre ale punctului de congelare al soluţiilor ciclohexanice de etillitiu şi etoxid de litiu arată formarea de complecşi. Iniţial are loc coordinarea a două molecule de etoxid de litiu la două centre de coordinare a hexamerului de etillitiu, urmată de formarea de aglomerate de etoxid de litiu în cele două puncte. Modelul este confirmat de date IR şi RMN. Are loc un schimb rapid de litiu între etillitiu şi etoxid. Etoxidul de litiu nu promovează disocierea hexamerului.

Brown, T. L., Ladd, J. A. şi Newman, G. N. J. Organometal. Chem., **3**, nr. 1, ian. 1965, p. 1—6.

Studiul reacţiei de sulfonare. LIX. Sulfonarea fenolului la temperaturi joase

S-a cercetat mecanismul reacţiei de sulfonare a fenolului în dizolvanţi la temperaturi joase. Cercetările au arătat că sulfonarea fenolului cu acid clorsulfonic în mediu de dicloretan are loc cu formarea intermediară a acidului fenilsulfuric.

Studiul cineticii de transformare a acidului fenilsulfuric în acid fenolsulfonic a arătat că procesul decurge ca o reacţie de ordinul doi în raport cu acidul fenilsulfuric.

S-a propus un mecanism al transformării acidului fenilsulfuric în acid fenilsulfonic, în care esterul sulfuric al acidului fenolsulfonic reacţionează cu acid clorhidric gazos şi se scindează în acid fenolsulfonic şi acid clorsulfonic.

S-au calculat valorile energiei de activare a procesului, factorul anteexponenţial şi coeficientul de temperatură al reacţiei.

Sprîskov, A. A. şi Gnedin, B. G. Izv. Vîsşih Ucebn. Zavedenii, Him. i Him. Tehnol., 7, nr. 6, dec. 1964, p. 935—940.

Sinteza într-o singură treaptă a 1,1-difluorolefinelor din cetone

Încălzirea unei cetone cu tributilfosfină şi clordifluoracetat de sodiu în *N*-metilpirolidonă, dimetilsulfoxid, dimetilacetamidă sau dimetilformamidă — sau chiar în exces de cetonă — duce la obţinerea cu 30—46% a unor difluorolefine. De la ciclohexanonă, la 160—180°C, în *N*-metilpirolidonă, sub azot uscat, după încălzire timp de o oră şi distilare la 1 mm, se obţine, cu randament de 46% difluormetilenciclohexan (p.f. = 105°C), alături de mici cantităţi de 1-difluormetil-1-ciclohexenă şi butilidenciclohexan. De la acetofenonă se obţine cu randament de 35% 1-difluoro-metilstiren (p.f. = 58°C/21 mm).

Fuqua, S. A., Duncan, W. G. şi Silverstein, R. M. Tetrahedron Letters, nr. 9, mart. 1965, p. 521—523.

Sinteza *o*-hidroxifenilvinilcetonei

Pornind de la *o*-hidroxiacetofenonă, prin reacţie Mannich, se obţine *o*-hidroxi-ω-dimetilaminopropiofenona, cu un randament de pînă la 72%. Prin distilare cu vapori de apă (randament 43%) sau descompunere termică (randament 55%) se obţine *o*-hidroxifenilvinilcetona (p.f. = 93—94°C/3 mm, $n^{20} = 1{,}5783$, $D^{20} = 1{,}3004$). Spectrul IR — comparativ cu cel al fenilvinilcetonei — confirmă structura propusă. Substanţa polimerizează în prezenţa iniţiatorilor radicalici la polimeri solubili în alcalii şi în dizolvanţi organici, cu punct de topire între 190 şi 220°C şi mase moleculare de 120 000.

Turbina, A. I., Siniavski, V. G. şi Romankevici, M. I. Ukr. Him. J., **31**, nr. 1, ian. 1965, p. 85—88.

Despre o nouă diterpenă: plectrina

Plectrina, care este un produs de provenienţă vegetală, corespunde formulei brute $C_{20}H_{28}O_4$ şi se topeşte la 213—215°C. Structura acestei substanţe conţine două grupe hidroxilice care se acetilează cu uşurinţă, obţinîndu-se pe această cale substanţa $C_{24}H_{32}O_6$ (p. t. = 175—177°C). Prin hidrogenarea catalitică pe platină a plectrinei se obţine dihidroderivatul acesteia — $C_{20}H_{30}O_4$ — cu p.t. = 251—253°C; prin dehidrogenarea ei în prezenţă de seleniu se obţine 1-metil-7-izopropilfenantren — $C_{18}H_{18}$ — identic cu retenul, ceea ce indică că plectrina este o diterpenă. Spectrul IR al acestei noi diterpene, denumită plectrina, indică prezenţa a două grupe carbonilice şi a unei duble legături.

Prezenţa în molecula substanţei a numai patru atomi de oxigen, dintre care doi fac parte din grupele hidroxilice, duce la concluzia că grupele carbonilice pot fi cetonice sau aldehidice şi că cele esterice sau lactonice lipsesc. Aceste constatări cît şi o serie de alte transformări chimice au dus la propunerea pentru această nouă diterpenă, a două formule structurale prezumtive.

Elizarova, R. V. şi Kuzovkov, A. D. J. Obsc. Him., **35**, nr. 2, febr. 1965, p. 279—282.

Transformarea alchil- şi arilalchilaminelor primare neramificate în nitrili cu ajutorul tetraacetatului de plumb

Oxidarea în benzen la fierbere, în raport molar amină: tetraacetat de plumb 1 : 2, duce, cu randamente de 40—60%, la formarea nitrililor corespunzători. Pe această cale se obţin, nitrili pornind de la *n*-butil-, *n*-hexil-, *n*-heptil-, *n*-octil-, benzilamine. Ca produşi secundari apar amide, acetaţi conţinînd azot şi produşi parţiali polimerizaţi, formaţi prin reacţia aminelor iniţiale cu nitrilii sau cu aldiminele intermediare. Metoda poate avea valoare sintetică.

Mihailovic, M. Lj., Stojiljkovic, A., Andrejevic, V. Tetrahedron Letters nr. 8, febr. 1965, p. 461—464.

Prepararea şi studiul spectroscopic al hidroxiazotatului de dialchilstaniu, azotatului de trimetilstaniu şi monohidratului său

În reacţia dintre oxidul de dialchilstaniu (alchil = CH_3, C_2H_5) şi acidul azotic diluat se formează un nou tip de compuşi — hidroxiazotaţii de dialchilstaniu $R_2Sn(NO_3)_3(OH)$. Aceştia sînt substanţe stabile, cristaline, solubile în apă şi alcool metilic şi insolubile în dizolvanţi nepolari. Spectrele IR arată că atomii de oxigen din grupele OH şi NO_3 sînt strîns coordinaţi cu atomii de staniu. Prin reacţia hidroxidului de trimetilstaniu cu HNO_3 diluat se obţine azotatul de trimetilstaniu monohidrat (p. t. = 98—99°C), care prin sublimare dă azotatul de trimetilstaniu anhidru (p. t. 140°C). Acesta din urmă este higroscopic, şi prin absorbţia umidităţii atmosferice trece în monohidrat. Se fac unele consideraţii asupra structurii monohidratului.

Yasuda, K. şi Okawara, R. J. Organometal, Chem., **3**, nr. 1, ian. 1965, p. 76—83.

Sinteza pirolitică a ilidelor. Izolarea trimetilfosfintrimetilsililmetilenei

Metoda uzuală pentru obţinerea ilidelor constă în reacţia dintre sărurile de fosfoniu şi baze tari, ca, de exemplu, alchilii de litiu, în mediu de dizolvanţi adecvaţi. În lucrare se descrie o nouă metodă de preparare a acestor compuşi organici ai fosforului, şi anume a trimetilfosfintrimetilsililmetilenei, pe cale pirolitică, din clorura de trimetilsililmetiltrimetilfosfoniu, $(CH_3)_3SiCH_2P(CH_3)_3Cl$. Aceasta, încălzită la vid, elimină clorura de trimetilsilil ca parte volatilă şi se transformă în ilida amintită mai sus. Ca produs intermediar se formează trimetilfosfinmetilena, a cărei prezenţă a fost decelată cu ajutorul vaporilor de acetonă, cînd se formează cantităţi mici de izobutenă în urma reacţiei Wittig dintre acetonă şi produsul intermediar amintit. Trimetilfosfintrimetilsililmetilena se prezintă sub formă de lichid incolor, cu temperatura de fierbere de 70—75°C, (14 mm) şi cea de solidificare la —36°C.

Această ilidă a fost caracterizată prin analiză elementară, spectru IR şi RMN.

Miller, N. E. J. Am. Chem. Soc., **87**, nr. 2, ian. 1965, p. 390—391.

Solubilitatea acidului clorhidric în eteri şi esteri

În ultimul timp se acordă o importanţă majoră studiului soluţiilor neapoase ale electroliţilor. Problema capătă o importanţă practică în cazul folosirii unor dizolvanţi organici, la extracţia unor componente anorganice.
În lucrare se tratează problema solubilităţii acidului clorhidric într-o serie de eteri (etilic, izopropilic şi *n*-butilic) şi esteri (acetat de metil, etil, propil şi *n*-butil). S-a constatat că solubilitatea acidului clorhidric în eterii folosiţi este de acelaşi ordin ca şi în alcooli. În analogie cu aceştia se poate afirma că în soluţii concentrate se formează complexul $R_2O.HCl$, care este destul de stabil şi nu se descompune în prezenţa hidrurii de calciu.
Solubilitatea acidului clorhidric în esterii amintiţi este mai mică decît în eteri, apropiindu-se de valoarea solubilităţii lui în apă. Şi în acest caz se observă o valoare constantă pentru toţi esterii încercaţi, ceea ce duce la presupunerea existenţei unui complex $3CH_3COOR.HCl$. Acesta este însă mai puţin stabil decît cel anterior şi se descompune în prezenţa hidrurii de calciu.

Ionin, M. V. şi Şverina, V. G. J. Obsc. Him. **35**, nr. 2, febr. 1965, p. 209–211.

Vinilarea tetralinei în prezenţa peroxizilor

Şuikin, N. I., Lebedev, B. L., Nikolski, V. G. şi Gaivoronskaia, G. K. Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., nr. 2, febr. 1965, p. 351–353.

Clorurarea directă a ciclopentadienei în fază lichidă

Macko, J. Chem. Zvesti, **19**, nr. 1, ian. 1965, p. 55–59.

Configuraţia derivaţilor disubstituiţi simetrici ai di- şi tetrahidrofuranului

Gagnaire, D. şi Monzeglio, P. Bull. Soc. Chim. France, nr. 2, febr. 1965, p. 474–480.

Sinteza azomicinei

Beaman, A. G., Tautz, W., Gabriel, T. şi Duschinsky, R. J. Am. Chem. Soc., **87**, nr. 2, ian. 1965, p. 389–390.

Petrochimie

Oxidarea toluenului şi a altor hidrocarburi aromatice alchilate la acizi benzoici şi fenoli

Se prezintă un nou proces de conversie a toluenului la fenol. Ca agent oxidant se foloseşte oxigenul din aer. Procedeul este catalitic şi se desfăşoară în două etape, produsul intermediar fiind acidul benzoic.
Cercetîndu-se condiţiile de oxidare a toluenului la acid benzoic s-au stabilit condiţiile optime care permit realizarea unor randamente de pînă la 90%.
Randamente interesante de fenol se obţin cînd se lucrează cu sarea cuprică a acidului benzoic în dizolvanţi organici. Cel mai indicat dizolvant organic s-a dovedit a fi acidul benzoic topit, datorită punctului său de fierbere ridicat, care permite efectuarea reacţiei la presiune atmosferică, precum şi datorită proprietăţilor sale de dizolvant pentru catalizator şi promotori. S-au stabilit condiţiile şi vitezele de reacţie, precum şi randamentele în fenol realizate.
Procesul a fost studiat şi în cazul unor derivaţi ai benzenului şi acidului benzoic; el s-a dovedit, însă, a fi mai complex şi, în unele cazuri, limitat.

Kaeding, W. W., Lindblom, R. O., Temple, R. G. şi Mahon, H. I. Ind. Eng. Chem., Process Design Develop., **4**, nr. 1, ian. 1965, p. 97–101.

Recuperarea hidrocarburilor aromatice într-o instalaţie de cracare a benzinei

Se descrie un nou proces de separare a unor compuşi aromatici puri (benzen, toluen, xilen) dintr-un amestec de hidrocarburi obţinut ca produs secundar într-o instalaţie de cracare a benzinei. Separarea benzenului şi amestecului toluen – xilen în fracţiuni brute este efectuată într-un sistem continuu de coloane de distilare. Instalaţia mai este prevăzută cu unităţi pentru tratarea continuă cu acid sulfuric şi cu un echipament de distilare finală în blaz. În secţii de distilare azeotropică, benzenul, respectiv amestecul toluen – xilen, este eliberat de impurităţi nearomatice cu puncte de fierbere apropiate.

Worrall, K. W. şi Thwaites, J. M. Brit. Chem. Eng., **10**, nr. 3, mart. 1965, p. 158–161.

Industrie organică

Telomerizare. II. Noi plastifianţi din produse de telomerizare

Pornind de la 1,1,1,5-tetraclorpentan, un produs rezultat în proporţie mare prin telomerizarea tetraclorurii de carbon cu etilenă, s-au sintetizat plastifianţi buni pentru PVC. Astfel de exemplu, prin saponificarea 1,1,1,5-tetraclorpentanului (cu acid sulfuric) urmată de esterificare (cu alcooli, de la metilic la octilic) se obţin esteri ai acidului 5-clorvalerianic care, trataţi cu sarea de sodiu a *p*-clortiofenolului, formează esteri ai acidului 5-(*p*-clor)-fentiovalerianic care prezintă o bună acţiune de plastifiant. Se indică o serie de proprietăţi ale unor asemenea produse care interesează acţiunea plastifiantă.

Fürst, H. şi Biedermann, M. Plaste Kautschuk, **11**, nr. 12, dec. 1964, p. 720–723.

Asupra oxidării etilenei la oxid de etilenă pe catalizator în strat tulburent

S-a cercetat latura cantitativă a procedeului obţinerii oxidului de etilenă, precum şi influenţa diferiţilor parametri asupra vitezei tulburenţei. Mai întîi s-a lămurit dinamica tulburenţei corindonului, care foloseşte drept suport pentru catalizatorul de argint. Pe baza măsurătorilor efectuate s-a dedus o formulă generală, empirică, pentru viteza minimă în cazul sistemului aer-corindon: $G_K = Kd^a p^b / T^c$ (unde G_K este viteza minimă, în kg/m²·h; d – diametrul particulelor, în mm; p – presiunea, în at; T – temperatura, în °C; K – o constantă). Se prezintă apoi efectuarea oxidării etilenei la oxid de etilenă şi rezultatele cercetării influenţei presiunii asupra randamentului, precum şi a influenţei temperaturii asupra conversiei şi selectivităţii procesului.

Wasilewski, I., Woiciechowski, I. şi Kubica, Z. Chem. Tech., **17**, nr. 2, febr. 1965, p. 83–86.

Chimie macromoleculară

Cercetarea prin analiză spectrală a produselor de oxidare ale polienelor conjugate macromoleculare

Prin dehidroclorurarea cu amilat de sodiu a policlorurii de vinil (raport de la 0,2 : 1 la 10 : 1) se obţin poliene conjugate dehidroclorurate (între 22 şi 99,5%), conţinînd pînă sub 0,1% Cl. Oxidarea la temperatura camerei cu oxigen atmosferic duce la formarea de compuşi cu oxigen activ. Mecanismul se schimbă cu gradul de dehidroclorurare; la grad redus se formează compuşi hidroperoxidici, în timp ce la o dehidroclorurare avansată, cu sisteme lungi de duble legături conjugate, apar peroxizi ciclici.

Aseeva, R. M., Aseev, I. G., Berlin, A. A. şi Kasatocikin, V. I. J. Strukt. Him., **6**, nr. 1, ian. 1965, p. 47–52.

Sinteza radiochimică a copolimerilor alilaminei cu acidul metacrilic

Sub acţiunea radiaţiilor gamma ale ^{60}Co alilamina copolimerizează cu metacrilatul de potasiu în soluţie apoasă. După 50 de ore de iradiere cu 120 rad/s se obţine cu randament de 82%, un copolimer solubil în acizi şi alcalii, precipitînd la $pH = 3,2–6,6$. Copolimerul conţine 4,15–4,69% N, după gradul de iradiere. Conversia creşte – pentru amestecuri echimoleculare – cu doza de iradiere, plafonîndu-se spre 80% pe la 10 Mrad. Pe măsură ce raportul alilamină-metacrilat creşte, conversia scade. Se dau proprietăţile şi spectrul IR al copolimerului obţinut.

Guraş, G. V., Meleşevici, A. P., Pocinok, V. I., Siromiatnikov, V. G., şi Fedorova, I. P. Ukr. Him. J., **31**, nr. 1, ian. 1965, p. 89–93.

Polimerizarea ciclopentadienei prin intermediul ionilor liberi. Determinarea constantei de viteză de propagare

Există o serie de date experimentale care atestă că, în anumite condiții unii monomeri, ca de exemplu izobutena, α-metilstirenul, β-pinenul, stirenul, izobutilvinileterul și butadiena, suferă, sub influența radiațiilor, o polimerizare prin intermediari ionici.
În lucrare se relevă cîteva aspecte ale polimerizării ciclopentadienei sub influența radiațiilor gamma de la ^{60}Co la −78°C. Această tehnică a fost utilizată pentru determinarea constantei de viteză de propagare ($k_p = 5{,}8 \cdot 10^{8\pm1}\ M^{-1}s^{-1}$). Amoniacul a servit drept agent al reacției de terminare, pentru a se obține pe această cale raportul dintre constantele de viteză ale reacțiilor de propagare și terminare k_r/k_p. Pe baza datelor obținute se discută importanța unor valori ridicate ale lui k_p pentru reacțiile de polimerizare prin intermediul ionilor liberi în lumina polimerizării ionice convenționale.

Bonin, M. A., Busler, W. R. și Williams, F. J. Am. Chem. Soc., **87**, nr. 2, ian. 1965, p. 199–207.

Obținerea de polimeri cu inel ciclopropanic în lanțul principal

Se descrie metoda de obținere a unor noi poliuretani, poliuree, policarbodiimide și poliamine, care conțin inelul ciclopropanic în lanțul principal din monomerii respectivi, ca 1,2-ciclopropandiizocianatul, 1,2-diaminociclopropanul, 1,2-ciclopropandiacilizocianatul, 1,2-bisaminometilciclopropanul și 1,2-bisiodmetilciclopropanul. Poliuretanii și poliureea au fost obținuți pe baza metodei uzuale, încălzind în cazul primilor compuși, cantități echimoleculare de diizocianat și glicol în mediu de anisol și în atmosferă de azot iar în ceea ce privește cea de-a doua clasă de polimeri folosind hexametilendiamina sau piperazina drept componentă aminică. Sinteza poliamidelor a fost realizată prin metoda policondensării interfaciale, obținîndu-se rezultate optime la condensarea trans-1,2-diaminociclopropanului cu clorura de sebacil.
În ceea ce privește sinteza policarbodiimidelor și a poliaminelor s-a folosit cu bune rezultate metoda lui Campbell pentru policarbodiimide și cea a lui Klebe pentru poliamine.

Shono, T., Morikawa, T., Okayama, R. I. și Oda R. Makromol. Chem., **81**, ian. 1965, p. 142–151.

Polimerizarea oxidului de stiren

Oxidul de stiren poate fi polimerizat în bloc la mase moleculare mari, folosind drept inițiator dietilzincul. Dacă la temperatura obișnuită o astfel de polimerizare necesită săptămîni întregi, la temperaturi mai ridicate (60–70°C) conversii înalte pot fi obținute după 8–16 ore. Se remarcă o diferență apreciabilă în ceea ce privește polimerizarea propenoxidului și cea a oxidului de stiren. Dacă în cazul propenoxidului este absolut necesară prezența unor cocatalizatori, ca apa sau metanolul, în cazul oxidului de stiren, aceștia sînt complet ineficace. Solubilitatea polistirenoxidului nu diferă de cea a polistirenului. Ambii polimeri sînt solubili în benzen, cloroform sau acetat de etil și insolubili în hexan, metanol și acetonă. Ceea ce îi deosebește, însă, este capacitatea lor de plastifiere, polistirenoxidul fiind compatibil cu o gamă mult mai mare de plastifianți.

Kern, R. J. Makromol. Chem., **81**, ian. 1965, p. 261–263.

Polimerizarea la temperatură joasă a izobutenei. VI. Polimerizarea cu tetraclorură de titan și apă în clorură de metilen

Polimerizarea izobutilenei cu $TiCl_4$ ($1{,}05-3{,}16 \cdot 10^{-3}$ moli/l) și apă drept cocatalizator a fost studiată pe intervalul +18 ... −91°C. Conținutul în clor al poliizobutilenei este sub 0,1%. Există o concentrație critică de apă ($0{,}16 \cdot 10^{-4}$ moli/l la −61°C $2{,}1 \cdot 10^{-4}$ moli/l la +18°C, cînd $[i\text{-}C_4H_8] = 85-96$ moli/l și $[TiCl_4] = 2{,}1-2{,}5$ mmoli/l), sub care conversia izobutilenei nu atinge 100%. La concentrații de apă peste cea critică, ordinul reacției variază între 0, la +18°C, și 1, la −91°C. Constanta de viteză de reacție depinde de concentrația de catalizator și de apă. Rezultatele complexe indică că un cocatalizator, ca apa, este necesar sistemului și că caracterul reacției se schimbă cu temperatura. La temperaturi înalte, polimerizarea se propagă prin perechi de ioni, în timp ce la temperatură joasă, mecanismul predominant este prin radicali liberi.

Biddulph, R. H., Plesch, P. H., Rutherfard, P. P. J. Chem. Soc., ian. 1965, p. 275–294.

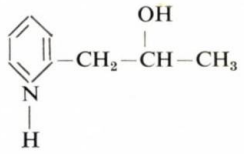
4-Acilpirocatechinele (*n*-alchil-3,4-dihidroxifenilcetonele) ca stabilizatori pentru polipropilenă

Fic, V. Chem. Průmysl, **15**, (40), nr. 1, ian. 1965, p. 25–28.

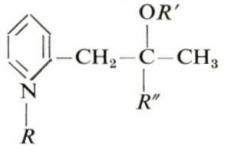
Medicamente

Sinteza și acțiunea farmacologică a unor derivați înrudiți ai sedidrinei

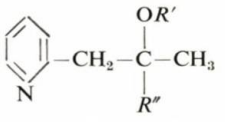
Au fost sintetizați o serie de derivați înrudiți cu sedidrina:



(alcaloidul principal din *Sedum acre L.*) de tipul:



și:



(R = H, CH_3; R' și R'' = H, *n*-alchil $C_1 - C_5$).
S-a studiat efectul *N*-metilării inelului eterociclic și al modificării grupei $-OR'$ și a restului R'' asupra acțiunii antihelmintice a preparatelor respective. S-a constatat că preparatele au o slabă acțiune vermicidă în infecțiile cu *Hymenolepis fraterna*. Introducerea unei grupe CH_3 în catena laterală a 2-(β-metoxietil)-piridinei (preparatul Prominic) determină dispariția efectului vermicid.

Büchi, J., Broger, W. și Schmidt, G. Helv. Chim. Acta, **48**, nr. 1, febr. 1965, p. 275–279.

Compoziția chimică a antibioticului albomicină. VIII. Determinarea legăturii atomului de sulf în molecula albomicinei

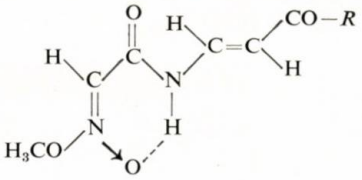
În continuarea cercetării compoziției chimice a antibioticului albomicină ($C_{39}H_{62}FeN_{12}O_{20}S$) s-au studiat tipul legăturii dintre grupa pirimidinică și hidroxilul serinei, precum și localizarea atomului de sulf în molecula albomicinei.
Dintr-un hidrolizat acid parțial al compusului s-au separat două fragmente care conțin un derivat pirimidinic, serină și un atom de sulf. În primul fragment, 3-metilcitozina este legată în poziția N^1 de grupa OH a serinei prin intermediul grupei SO_2. În al doilea fragment, 3-metiluracilul este legat de serină în același mod. Într-un hidrolizat alcalin de albomicină s-a găsit anionul SO_4^{2-}.

Turková, J., Mikeš, O. și Šorm, F. Collect. Czech. Chem. Commun., **30**, nr. 1, ian. 1965, p. 118–127.

Caracterizarea structurală a carboxamidei enteromicinei

Structura unui antibiotic cristalin izolat dintr-o specie necunoscută de *Streptomyces* este *N*-(O-metil-oxinitroacetil)-3-aminoacrilamidă $C_6H_9N_3O_4$ (I). Pe baza datelor

spectrale şi chimice se propune ipoteza că acest antibiotic este carboxamida enteromicinei (II):



I $R = NH_2$
II $R = OH$

Substanţa are p.t. = 155°C şi este foarte instabilă.

Mitcher, L. A., Mc. Crae, W. şi De Voe, S. E. Tetrahedron, **21**, nr. 2, febr. 1965, p. 267–271.

Derivaţii acidului 6-aminopenicilanic. III. Acizii 6-*N*-(cinamamido)-penicilanici substituiţi

S-a efectuat condensarea acizilor fenilacetici substituiţi cu benzaldehidele substituite în condiţiile reacţiei Perkin, obţinîndu-se acizii cis-7-fenilcinamici substituiţi corespunzători. Aceştia din urmă, precum şi acizii 7-etil-3-nitro- şi 7-etil-3-acetamidocinamic au fost transformaţi — prin metoda anhidridelor mixte — în sărurile brute de potasiu ale penicilinei prin reacţia cu acidul 6-aminopenicilanic.

Testele biologice au arătat că aceşti compuşi prezintă o acţiune antibacteriană, similară penicilinei G, dar nu au nici o eficacitate faţă de stafilococi rezistenţi la penicilină. S-a studiat de asemenea stabilitatea preparatelor faţă de acizi şi de acţiunea penicilinazei.

Musil, V., Němeček, O., Vintika, J. şi Vájdelek, Z. J. Collect. Czech. Chem. Commun., **29**, nr. 12, dec. 1964, p. 3 081–3 088.

Agenţi potenţiali împotriva radiaţiilor. Prepararea şi polimerizarea *N*-vinil-2-tiazolidinonei

Prin degradarea Cope a *N*-(2-dimetiletilamino)-2-tiazolidinonei sau prin dehidrohalogenarea *N*-(2-cloretil)-2-tiazolidinonei se obţine *N*-vinil-2-tiazolidinona. Această substanţă (p. f = 55°C/0,10 mm, $n_D^{25} = 1{,}5625$) polimerizează uşor cu iniţiatori radicalici la un polimer cu punct de înmuiere la 265–285°C, complet insolubil în apă, solubil în dimetilformamidă şi acid sulfuric concentrat. Încercările de a-l hidroliza la poli-*N*-(2-mercaptoetil)-vinilamină nu au dat rezultate. Copolimerizarea cu *N*-vinilpirolidonă a permis calcularea reactivităţilor relative ($r_1 = 0{,}52 \pm 0{,}10$, $r_2 = 0{,}62 \pm 0{,}07$). Pe baza ecuaţiilor Alfrey-Price se obţin valorile $Q = 0{,}10$ şi $e = 0{,}80$.

Overberger, C. G., Ringsdorf, H. şi Avchen, B. J. Org. Chem., **30**, nr. 1, ian. 1965, p. 232–234.

O sinteză a oxitocinei

Noua sinteză a hormonului oxitocina a fost realizată în modul următor. Prin metoda elongaţiei în etape a fost sintetizată *N*-carbobenzoxi-*S*-metoxibenzil-*L*-cisteinil-*L*-tirosil-*L*-izoleucil-*L*-glutaminil-*L*-asparagil-*S*-*p*-metoxibenzil-*L*-cisteinil-*L*-prolil-*L*-leucilglicinamida care, prin tratare nu numai cu sodiu în amoniac lichid, ci şi cu acid trifluoracetic la fierbere, urmată de procedeul de aerare uzual, formează oxitocină, de mare activitate. În timpul reacţiilor s-a dovedit că grupa *S*-*p*-metoxibenzil nou introdusă pare să se desprindă mai uşor decît grupa *S*-benzil uzuală şi că noua grupă protectoare a sulfului este adecvată preparării unor peptide cisteinice complicate.

Sakakibara, S., Nobuhara, Y., Shimonishi, Y. şi Kiyoi, R. Bull. Chem. Soc., Japan., **38**, nr. 1, ian. 1965, p. 120–123.

Alcaloizi clavinici ca precursori ai alcaloizilor ergotici de tip peptidic

Agurell, S. şi Johansson, M. Acta Chem. Scand., **18**, nr. 10, dec. 1964, p. 2 285–2 293.

Sinteza 3-(α-fenil-β-acetiletil)-4-oxi-6-nitrocumarinei

Karaseva, M. G., Smirnova, T. V. şi Şirokov, D. P. J. Vses. Him. Obsc. im. D. I. Mendeleeva, **10**, nr. 1, 1965, p. 104–105.

O nouă preparare a benzimidazolilor din *N*-arilamidine. O nouă sinteză a tiabendazolului

Grenda, V. J., Jones, R. E., Gal, G. şi Sletzinger, M. J. Org. Chem., **30**, nr. 1, ian. 1965, p. 259–261.

Coloranţi

Agregarea moleculelor de coloranţi în soluţii apoase. Studiu polarografic

Se studiază polarografic agregarea coloranţilor în soluţie apoasă în prezenţa unui exces de sare inertă. Prin compararea curentului-limită (cînd toţi ionii electroactivi sau moleculele care ating electrodul sînt reduse) al unui colorant cu cel dat de o concentraţie asemănătoare de ioni de cadmiu se poate compara coeficientul de difuziune al colorantului cu cel cunoscut al ionilor de cadmiu. Din aceşti coeficienţi, prin relaţii empirice, se deduc masele moleculare ale agregatelor. Compararea datelor obţinute pentru patru coloranţi (albastru metilen C.I. 52015, cristalviolet C.I. 42555, Solway Ultra albastru B.C.I. 62055 şi Roşu Congo C.I. 22120) cu cele obţinute prin alte metode confirmă valabilitatea metodei.

Hillson, P. J. şi Mc Kay, R. B. Trans. Faraday Soc., **61**, febr. 1965, p. 374–382.

Noi intermediari şi coloranţi. X. Prepararea şi reacţiile 2-*n*-alchilchinizarinelor

Prin hidroliza 4-clor-1-hidroxi-2-metilantrachinonei sau prin reacţia 1,4-diamino-2-metilantrachinonei cu ditionit de sodiu se obţine 2-metilchinizarina (1,4-dihidroxi-2-metilantrachinona). Prin reacţia leucochinizarinei cu aldehidele corespunzătoare se obţin 2-propil-, 2-butil-, 2-hexil-, 2-heptil- şi 2-octilchinizarina, dar nu şi 2-decil- sau 2-dodecilderivaţii. În reacţiile cu aminele, radicalii 2-*n*-alchil mai lungi ($> C_5$) inhibă disubstituirea grupelor hidroxilice. În timp ce ciclohexilamina dă randamente bune în 2-alchil-1,4-bis-ciclohexilaminoantrachinona, anilina dă numai monoanilino-derivaţi.

Yates, C. G. şi Peters, A. T. J. Chem. Soc., ian. 1965, p. 626–629

Coroziune

Despre pasivitatea metalelor

Apariţia stratului pasivizant pe suprafaţa metalelor are loc numai în cazul unor anumite condiţii termodinamice şi cinetice în sistemul dat. Dacă condiţiile termodinamice pot fi determinate după diagrama stării sistemului metal-soluţie apoasă, considerînd drept parametri potenţialul electrodic şi concentraţia ionilor de hidrogen, pentru stabilirea influenţei factorilor cinetici se folosesc în cele mai multe cazuri curbele de polarizare.

Curbele de polarizare ale proceselor electrodice obţinute pe cale experimentală reprezintă suma factorilor cinetici şi termodinamici. În genere, forma curbei de polarizare anodică este influenţată, aşa cum s-a dovedit în această lucrare, de totalitatea proceselor electrochimice de oxidare şi reducere a peliculelor, de dizolvarea lor chimică şi de fenomenele electrocinetice. Fenomenele de electroosmoză şi electroforeză care au loc în pelicula protectoare pot influenţa într-un sens sau altul stabilirea şi menţinerea stării de pasivitate.

Şultin, A. I. şi Miliutin, N. N. J. Prikl. Him., **38**, nr. 2, febr. 1965, p. 349–355.

Acoperiri anticorosive

După ce se arată substanţele care au un rol important în iniţierea sau promovarea coroziunii, se prezintă o serie de materiale folosite la acoperiri anticorosive: Relidur CC, Relidur B şi Relidur R (pe bază de clorcauciuc), Relidur-Supra E şi Relidur ET (pe bază de răşini epoxidice), Relidur-Supra (pe bază de izocianaţi). Pentru aceste materiale se discută valoarea lor generală de protecţie, rezistenţa chimică şi comportarea fizică, diferenţele posibilităţii de preparare a suprafeţei şi durata corespunzătoare a acoperirii de protecţie, precum şi aspectele economice.

Gerndt, E. Erdöl Kohle, **17**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 924–927.

Cercetarea electrochimică a proprietăţilor protectoare ale unor pelicule de lacuri

Într-o celulă specială pentru cercetarea coroziunii s-a studiat influenţa intensităţii curentului asupra stabilităţii unor pelicule de protecţie din copolimerul pe bază de clorură de vinil şi clorură de viniliden produs în

R.P.R. şi dintr-un copolimer de import, marca Vinoplex MP-400. S-a stabilit că polimerul produs în R.P.R. protejează mai bine oţelul împotriva coroziunii. Metoda de lucru elaborată poate fi folosită pentru aprecierea preliminară a stabilităţii la coroziune a peliculelor de protecţie.

Chromy, L. şi Kukla, J. Przemysl Chem., **43**, nr. 12, dec. 1964, p. 661–662.

Acoperiri pe bază de pulbere de zinc. Mod de acţiune, utilizări, fabricare

Cercetări recente, efectuate cu acoperirile anticorosive din pulbere de zinc, au arătat că acţiunea protectoare a acestora se datoreşte efectului combinat de protecţie catodică şi de protecţie prin straturi de acoperire (produşii de coroziune formaţi în cursul protecţiei catodice împiedică dizolvarea în continuare a zincului, mărind stabilitatea în timp a peliculei protectoare).

Acoperirile pe bază de pulbere de zinc conţin de obicei 92,5–95% zinc. Raportul liant-pigment reprezintă (în greutate) 1:9,2. Ca lianţi se utilizează clor-cauciuc, răşini epoxidice, siliconi, cimenturi anorganice etc.

Aceste acoperiri se utilizează cu succes ca vopsele termorefractare, pigmenţi anticorosivi în medii chimice slab agresive şi coroziune atmosferică, în protecţia contra acţiunii apei de mare, a precipitaţiilor etc.

Van Oeteren, K. A. Oester. Chem. ztg., **65**, nr. 10, oct. 1964, p. 315–318.

Protecţia materialelor: de la arzătorul cu gaz la jetul cu plasmă

Tehnologia protejării metalelor prin spriţuire este simplă şi eficace din punctul de vedere al protecţiei anticorosive. Ea permite depunerea metalelor sub formă de straturi de grosimi diferite, cu rol protector, de asemenea şi repararea acoperirilor decorative. Metalul (sau diferite materiale nemetalice) se pot aplica cu ajutorul arzătorului cu gaz, al arcului electric sau al jetului cu plasmă. În acest scop se folosesc utilaje speciale. Se dau schemele unui arzător de gaz, ale unui dispozitiv de spriţuire cu plasmă, precum şi ale unor instalaţii moderne de spriţuire. Protejarea metalelor prin spriţuire, datorită utilizării noilor surse de energie, este procedeul de perspectivă.

Maeting, A. Werkstoffe Korrosion, **15**, nr. 11, noiemb. 1964 p. 894–901.

Studiul vitezei de dizolvare a oţelului-3 în acid clorhidric de diferite concentraţii, la diferite temperaturi şi presiuni

Se redau rezultatele studiului sistematic al comportării oţelului carbon în acid clorhidric la temperaturi de 20–155°C şi presiuni de 1–500 at. În acest scop s-au folosit soluţii de 8–20% HCl, oţelul carbon avînd un conţinut de 0,045% sulf, 0,045% fosfor şi 0,15% arsen. S-a stabilit că pînă la 155°C şi la presiune constantă viteza procesului de dizolvare a oţelului-3 în acid clorhidric este dată de ecuaţia: $\rho = A \cdot e^{-E/RT}$, în timp ce viteza de dizolvare pînă la 200 at şi 155°C depinde de concentraţia acidului conform relaţiei: $\rho = b(a \pm)^n$, în care b şi n sînt constante, iar $a\pm$ reprezintă activitatea acidului clorhidric.

În ceea ce priveşte cel de-al treilea factor — presiunea — o dată cu creşterea acesteia viteza de dizolvare a oţelului studiat scade.

Se redau schema şi construcţia autoclavei în care au fost efectuate încercările la presiune.

Balezin, S. A., Pododaev, N. I. şi Kurbanov, F. K. J. Prikl. Him., **37**, nr. 11, noiemb. 1964.

Procedeu electrochimic de protecţie a oţelului carbon împotriva acţiunii corosive a acidului acetic

S-a studiat posibilitatea înlocuirii oţelurilor înalt aliate, folosite în industria acidului acetic, prin oţel carbon obişnuit, protejat electrochimic. Se descrie instalaţia de laborator pentru determinarea parametrilor de protecţie electrochimică. Experienţele pentru stabilirea densităţii optime de protecţie a curentului pentru oţelul St. 3 au fost efectuate în acid acetic de concentraţie 20–94%, în intervalul de temperatură de 18–50°C.

Rezultatele experimentale au arătat că eficacitatea protecţiei electrochimice atinge în multe cazuri 97–99%. Densitatea optimă de curent este de 40–70 mA/dm², iar potenţialul catodic corespunzător densităţilor de curent optime este de 800–900 mV în raport cu electrodul saturat de calomel.

Asatrian, V. G. şi Balaian, A. M. Him. i Nef. Maşinostr., nr. 1, ian. 1965, p. 28–30.

Amestecul bazelor chinolinice şi izochinolinice ca inhibitor pentru coroziunea acidă

Pe baza unor experimentări de laborator s-a stabilit că se poate preveni în mod eficient coroziunea utilajelor de oţel în mediu de acid clorhidric (în limite de *p*H cuprinse între 1 şi 6 şi la temperaturi între 20 şi 100°C) introducînd în soluţie un adaos de 0,01–0,1% dintr-un amestec de baze chinolinice şi izochinolinice. Amestecul bazelor de mai sus protejează materialul de construcţie de acţiunea distructivă a mediului acid, care duce la scăderea caracteristicilor mecanice ale materialului. Amestecul de baze chinolinice şi izochinolinice poate fi folosit drept inhibitor de coroziune în industria petrolieră, în procesul de curăţare a utilajului chimic, energetic şi de rafinărie, în unele procedee de decapare care folosesc acid clorhidric etc.

Nemcova, J. şi Bartonicek, R. Chem. Průmysl, **15** (40) nr. 1, ian. 1965, p. 9–15.

Coroziunea titanului în acid sulfuric în prezenţa urotropinei, a iodurii de potasiu şi a amestecurilor lor

Brînza, A. P. şi Gherasiutina, L. I. Ukr. Him. J., **30**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 1 227–1 234.

Influenţa *p*H-ului asupra coroziunii interstiţiale

Ulanovski, I. B. J. Prikl. Him., **38**, nr. 2, febr. 1965, p. 356–361.

Lacuri şi vopsele

Efectul de umectare al sicativilor asupra pigmenţilor albi stabilit cu ajutorul volumului de umectare

Cu ajutorul volumului de umectare, adică al cantităţii de lichid absorbite de o anumită cantitate de pulbere de pigment uscată, printr-o membrană permeabilă (frită sau filtru), dintr-un lichid (ml lichid pe ml pigment) s-a stabilit acţiunea de umectare a sicativilor asupra pigmenţilor albi, fără sau în prezenţă de ulei de in sau răşini alchidice. S-a constatat că sicativii, similari uleiului de in sau răşinilor alchidice, scad simţitor volumul de umectare într-un mediu nepolar, ca de exemplu toluenul, prezentînd astfel o vădită acţiune de umectare. Dacă, însă, se cercetează, prin măsurarea volumului de umectare, comportarea la umectare a sicativilor în soluţie de toluen/ulei de in sau de xilen/răşină alchidică, se poate constata că sicativii în prezenţa altor substanţe polare, care favorizează umectarea, nu prezintă, practic, o acţiune de umectare în plus.

Kindervater, F. Farbe Lack, **71**, nr. 1, ian. 1965, p. 34–38.

Cercetări cu microscopul electronic asupra structurii particulelor de pigment de bioxid de titan

Wilska, S. Farbe Lack, **71**, nr. 1, ian. 1965, p. 39–44.

Agenţi de suprafaţă

Obţinerea detergenţilor moderni prin procedeul de atomizare-amestecare

Se prezintă modul de funcţionare a unui aparat combinat de tip atomizor-agitator pentru fabricarea pulberilor de detergenţi. Deşi pulberile obţinute au un conţinut final de umiditate mai mare decît cele obţinute prin atomizare simplă, ele nu se aglomerează la depozitare şi se solubilizează rapid.

Pulberile obţinute prin acest procedeu sînt cernute prin site speciale, obţinîndu-se trei fracţiuni: *a)* fracţiunea sub 0,15 mm, care se recirculă; *b)* fracţiunea de 0,15–2 mm, care constituie produsul finit; *c)* fracţiunea peste 2 mm, care se desface pe sită în granule mai mici, care pot fi înglobate în fracţiunile *a* şi *b*.

Instalaţia permite să se lucreze cu agenţi de suprafaţă de mare concentraţie şi să se înglobeze cantităţi mari de agenţi neionici în preparatele finite. Consumul de energie al instalaţiei este economic.

Zilske, H. Seifen-Öle-Fette-Wachse, **90**, nr. 24, noiemb. 1964, p. 835–839.

La analiza alchilsulfonaţilor

S-a elaborat o metodă rapidă cu care se pot determina conţinutul în monosulfonaţi şi masa moleculară medie a acestora. Metoda se bazează pe faptul că sulful total din monosulfonaţi izolaţi în stare pură poate fi titrat sub formă de grupă $-SO_3Na$ anionactivă. Din valoarea găsită pentru conţinutul de sulf se calculează apoi masa moleculară medie şi deci lungimea medie a catenei de atomi de carbon a monosulfonatului.

Se dau exemple de calcule şi se indică metoda de izolare a monosulfonaţilor după CIA (Comisia Internaţională de Analize) a Comitetului Internaţional de Detergenţi.

Heinerth, E. Fette, Seifen, Anstrichmittel, **66**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 951–952.

Degradarea detergenţilor în condiţiile practice

S-a efectuat o serie de experienţe asupra comportării unor detergenţi anionici în timpul purificării biologice a apelor reziduale. S-au folosit produse comerciale preparate din următoarele materii prime: sulfat de alcool gras, tetrapropilenbenzensulfonat, alchilbenzensulfonat cu catenă laterală practic neramificată, alchilbenzensulfonat cu catenă laterală slab ramificată. Studiindu-se comportarea diferită, condiţionată de structura chimică a detergenţilor, s-a constatat că degradabilitatea detergenţilor depinde de gradul general de eficacitate a unei instalaţii de purificare, care este funcţie de încărcare, grad de aerisire, concentraţia nămolului sau condiţii atmosferice.

de Jong, A. L. Fette, Seifen, Anstrichmittel, **67**, nr. 1, ian. 1965, p. 41–45.

Studiul eficacităţii unor substanţe superficial active ca dezemulsionanţi ai păcurii de cazane

S-au studiat 52 de agenţi de suprafaţă de diverse tipuri ca dezemulsionanţi ai combustibilului greu pentru cazane. Concentraţiile folosite au fost de 0,01–0,5% din greutatea păcurii. Experienţele efectuate au arătat că dezemulsionanţii de tip anionic sau cationic se disociază în apă, reacţionează cu sărurile şi acizii, dînd reziduuri insolubile şi îşi pierd eficacitatea în timp. Dintre agenţii neionici, rezultatele cele mai bune le-au dat esterii polioxietilenici ai acizilor graşi şi alcoolilor de tip OJK şi agenţii de suprafaţă polimeri (tip Pluronic L-61, Pluronic L-62, proxanol 184 şi proxamina 185). Se apreciază că acţiunea maximă de dezemulsionare o prezintă preparatele cu masă moleculară a părţii propilenglicolice a moleculei de 1 400–1 800 şi cu un conţinut de oxid de etilenă de 25–50%.

Iutkevici, R. M. şi Şcerbakova, L. V. Him. i Tehnol. Topliv i Masel, **10**, nr. 1, ian. 1965, p. 50–52.

Relaţiile dintre structura şi proprietăţile tensioactive ale alchilarilsulfonaţilor. IV

Se stabileşte legătura dintre anumite proprietăţi fizicochimice ale unor soluţii apoase de (1–7)-fenil-*n*-tetradecan-*p*-sulfonat, (2–7)-benzil-*n*-tridecan-*p*-sulfonat şi *p*-di-*n*-alchilbenzensulfonaţi, cu un total de 14 atomi de carbon în catenele laterale, şi structura acestor compuşi. Concentraţia critică de formare de micelii creşte cu gradul de ramificare, pe măsura scăderii caracterului hidrofob şi a micşorării lungimii «catenei efectiv active», de la $0{,}67 \cdot 10^3$ mol/l la substanţe neramificate din prima serie la $1{,}73 \cdot 10^3$ mol/l la substanţe din aceeaşi serie cu α-ramificare hexilică. Curbele tensiune superficială – concentraţie coboară tot mai jos, pe măsura ramificării pentru compuşi cu acelaşi număr de atomi de carbon.

Asinger, F., Berger, W., Fanghonel, E. şi Müller, K. R. J. Prakt. Chem., Ser. IV., **27**, nr. 1–2, ian. 1965, p. 82–90.

Măsurarea puterii de spumare a agenţilor de suprafaţă

După ce se prezintă metodele de măsurare a puterii de spumare a agenţilor de suprafaţă şi se efectuează un examen critic al acestora, se arată modificările aduse metodei Ross-Mils de către Comisia franceză pentru metode de încercări.

Se descriu aparatura şi modul de lucru adoptate de ISO/TC 91 (Organizaţia Internaţională pentru Standarde, comitetul tehnic «Agenţi de suprafaţă»).

Comisia pentru metode de încercări a Comitetului francez de detergenţă. Chim. Ind. (Paris), **92**, nr. 5, noiemb. 1964, p. 519–532.

Agenţi de sulfatare şi sulfonare şi noi metode de sulfatare şi sulfonare

Manneck, H. Seifen-Öle-Fette-Wachse, **90**, nr. 24, noiemb., 1964, p. 843–845.

Materiale plastice, fibre sintetice

Procesul de gonflare şi de dizolvare a unor şarje de PVC. I. Urmărirea pe cale viscozimetrică a procesului de dizolvare

Procesul de dizolvare a unor policloruri de vinil tehnic în tetracloretan a fost studiat pe baza curbelor temperatură-viscozitate. S-a urmărit influenţa concentraţiei, a procedeului de polimerizare, a masei moleculare medii, a repartiţiei maselor moleculare, a repartiţiei granulaţiei etc. asupra procesului de gonflare şi dizolvare. Astfel, s-a stabilit, de exemplu, că viscozitatea maximă este influenţată de structura granulelor de PVC, în special de existenţa la suprafaţa acestora a unui strat mai compact, în timp ce repartiţia masei moleculare are o însemnătate secundară.

Grohn, H., Krause, F. şi Kaltwasser, H. Plaste Kautschuk, nr. 12, dec. 1964, p. 706–711.

Copolimerizarea radicalică a oxidului de izopren şi a izoprenclorhidrinei cu stirenul şi metacrilatul de metil

Experienţele efectuate în prezenţă de peroxid de benzoil la 60–140°C, la o concentraţie de 0,2–5% a catalizatorului, au arătat că în aceste condiţii nu are loc polimerizarea celor doi monomeri studiaţi: oxidul de izopren şi izoprenclorhidrina. În schimb, s-a reuşit să se copolimerizeze aceştia cu stiren şi cu metacrilatul de metil. În cazul acesta s-a observat o descreştere a vitezei de copolimerizare, a masei moleculare şi a randamentului în copolimer pe măsura creşterii proporţiei de oxid de izopren sau de izoprenclorhidrină.

Calculul constantelor de copolimerizare s-a efectuat după ecuaţia integrală a lui Mayo şi Lewis, iar valorile medii pentru r_1 şi r_2 au fost stabilite pe cale grafică. Astfel, valoarea constantelor de copolimerizare a stirenului cu oxid de izopren este 77, respectiv 0; pentru stiren cu izoprenclorhidrina $r_1 = 110$, $r_2 = 0$; pentru copolimerizarea metacrilatului de metil cu oxid de izopren $r_1 = 56$, $r_2 = 0$, iar în cazul metacrilatului de metil şi izoprenclorhidrinei, 90, respectiv 0, ceea ce arată că atît oxidul cît şi clorhidrina izoprenului sînt monomeri cu o activitate foarte redusă.

Meiya, N. V., Nikolaev, A. F. şi Balaev, G. A. Visokomolekul. Soedin., **7**, nr. 2, febr. 1965, p. 211–213.

Studiul influenţei apei asupra polimerizării butadienei în prezenţa catalizatorilor omogeni de cobalt

Polimerizarea butadienei în prezenţa unor cantităţi mici şi variabile de apă a fost efectuată sub influenţa sistemului catalitic format din complexul clorurii cobaltoase şi piridină şi clorura de diizobutilaluminiu. S-a stabilit că prezenţa unor cantităţi mici de apă (raportul molar $H_2O : Al = 3$) determină o creştere substanţială a vitezei de polimerizare şi a masei moleculare a polibutadienei, pe cînd o mărire a cantităţii de apă peste cea indicată are drept urmare o descreştere a vitezei procesului şi o scădere a masei moleculare.

În prezenţa unor cantităţi optime de apă, viteza de polimerizare este direct proporţională cu concentraţia monomerului şi invers proporţională cu cea a cobaltului. În ceea ce priveşte masa moleculară a polimerului obţinut, aceasta descreşte o dată cu creşterea concentraţiei de cobalt şi cu temperatura.

Pe baza datelor experimentale obţinute s-a putut calcula energia de activare a procesului de polimerizare (7,2 kcal/mol).

Zgonnik, V. N., Dolgoplosk, B. A., Nikolaev, N. I. şi Kropaciov, V. A. Visokomolekul. Soedin, **7**, nr. 2, febr. 1965, p. 308–311.

Fenomene de îngălbenire şi degradare la ε-caprolactamă şi policaprolactamă

Unii termostabilizatori descrişi în literatura de specialitate pentru policaprolactamă (compuşi ai cuprului, dinaftil-*p*-fenilendiamina) măresc colorarea topiturilor

de ε-caprolactamă. Fenomenul este puternic influenţat de impurităţi, adaosuri şi metale din vasele de depozitare. Prin îndepărtarea impurităţilor volatile din topitura de lactamă şi adăugarea de alcalii (1/400 mol NaOH) se realizează reducerea tendinţei de îngălbenire. Acizii organici şi anorganici şi sărurile lor, produşii de oxidare accelerează descompunerea şi colorarea caprolactamei.

Roth, W. şi Schroth, R. Faserforsch. Textiltech., **16**, nr. 1, ian. 1965, p. 37–41.

Noi adezivi pe bază de răşini epoxidice care se întăresc la rece

Problema îmbunătăţirii proprietăţilor adezivilor pe bază de răşini epoxidice care se întăresc la rece poate fi rezolvată fie prin accelerarea procesului de întărire a aminelor prin adaos de acceleratori, prin alegerea unei răşini epoxidice pe altă bază, fie prin folosirea altor agenţi de întărire în locul poliaminelor.

Cercetările efectuate au arătat că la adezivi pe bază de răşini epoxidice, întărite prin poliadiţie de amine, durata de întărire la 20°C poate fi accelerată dacă se înlocuieşte răşina epoxidică de dian cu răşină epoxidică de rezorcină. O altă îmbunătăţire se realizează prin adaos de acceleratori, de exemplu apă, fenol, sau prin întărire cu ajutorul unui produs de condensare din dietilentriamină, fenol şi formaldehidă.

Rezultate bune se obţin şi la întărirea răşinilor epoxidice de dian cu complecşi de trifluorură de bor. La adezivii obţinuţi se realizează o bună rezistenţă atît la 20, cît şi la 83°C.

Lidařik, M. şi Peterka, J. Plaste Kautschuk, **11**, nr. 10, oct. 1964, p. 598–602.

Polianhidrida poliazelaică ca agent de întărire pentru răşini epoxidice

Se descriu proprietăţile polianhidridei poliazelaice liniare care sînt apoi comparate cu cele ale unor alte anhidride organice (anhidrida ftalică, anhidrida dodecenilsuccinică etc.) folosite de asemenea ca agenţi de întărire pentru răşini epoxidice.

van Versen, G. J. şi Scipio, F. J. Fette, Seifen, Anstrichmittel, **66**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 946–949.

Efectul oxidării asupra mărimii sferulitelor în filme de polietilenă

Lanceley, H. A. Polymer, **6**, nr. 1, ian. 1965, p. 15–24.

Elastomeri

Alungirea la rupere ca măsură a gradului de reticulare a elastomerilor vulcanizaţi

Se prezintă pe scurt mecanismul de reacţie propus pentru reticularea copolimerilor etilenă-propilenă cu peroxizi organici şi se arată corespondenţa dintre concentraţia agentului vulcanizant şi gradul de reticulare. Pe baza datelor experimentale obţinute cu copolimeri etilenă-propilenă reticulaţi cu peroxizi organici (în prezenţa de *S* net în proporţii echimoleculare) s-a stabilit relaţia $\alpha_R = K/\sqrt{P}$, care leagă alungirea la rupere, α_R, de concentraţia în peroxid, *P*. Pe baza «criteriului de rupere» introdus în Taylor şi Darin, s-a derivat, cu ajutorul teoriei statistice a elasticităţii, relaţia analogă: $\alpha_R = c/\sqrt{\rho}$, care conţine gradul de reticulare totală, ρ, în locul concentraţiei molare de peroxid. Aceste relaţii permit stabilirea influenţei reacţiilor de rupere a macromoleculelor în timpul reticulării peroxidice a copolimerului etilenă-propilenă. Întrucît $1/\alpha_R^2$ este direct proporţional cu ρ, are semnificaţia măsurii gradului de reticulare.

Di Giulio, E., Ballini, G. şi Giandinoto, V. Chim. Ind. (Milano), **47**, nr. 2, febr. 1965, p. 156–165.

Polimerizarea în masă a dienelor conjugate la presiuni înalte. II. 2,3-Dimetilbutadiena-1,3 şi piperilena

S-a studiat polimerizarea în masă a două diene conjugate — 2,3-dimetilbutadiena-1,3 şi piperilena — între 7 000 şi 14 000 atm, în prezenţă de peroxid de benzoil. În condiţiile indicate, aceste diene polimerizează mai greu decît izoprenul. Pentru ambele diene presiunea are o influenţă favorabilă asupra randamentului în polimer şi a masei sale moleculare, deoarece influenţează atît viteza de descompunere a iniţiatorului, cît şi cea de polimerizare a dienei. În aceste experienţe concentraţia iniţiatorului a fost menţinută constantă: 1% faţă de monomer.

Structura polimerilor obţinuţi a fost determinată prin spectrele de rezonanţă magnetică nucleară. Pe baza acestora s-a constatat că presiunea de polimerizare şi concentraţia catalizatorului nu influenţează decît în foarte mică măsură microstructura polimerilor obţinuţi. Gradul de ramificare şi reticularea polimerului, fenomene care se datoresc reacţiilor de transfer, variază într-o măsură mai mare. Acelaşi lucru s-a putut constata, de altfel, şi în cazul izoprenului polimerizat la 10 000 atm în prezenţă de 0,2% peroxid de benzoil.

Jenner, G., Dole-Robbe, J. P. şi Scheré, F. Bull. Soc. Chim. France, nr. 2, febr. 1965, p. 388–392.

Un nou cauciuc pe bază de oxid de propilenă

S-a obţinut un nou elastomer prin polimerizarea oxidului de propilenă cu un epoxid nesaturat (monoxid de butadienă, alilglicileter, arilat de glicidil etc.). Acest copolimer, în esenţă amorf, prezintă bune proprietăţi de vulcanizare, fizice şi mecanice, şi anume: se comportă bine faţă de agenţii de umplutură (mai ales negru de fum), manifestă o bună rezistenţă la obosire în condiţii dinamice, la temperaturi ridicate, flexibilitatea la temperaturi scăzute este excepţională, rezistenţa la căldură este mai bună decît a cauciucului natural, rezistenţa faţă de ozon este remarcabilă, iar rezistenţa faţă de uleiuri şi dizolvanţi este satisfăcătoare, modulul se menţine practic constant de la temperatura camerei la −30°F. Această combinare de proprietăţi indică utilitatea elastomerului ca un cauciuc special, care interesează industria automobilelor şi industria mecanică.

Gruber, E. E., Meyer, D. A., Swart, G. H. şi Weinstock, K. V. Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop, **3**, nr. 3, sept. 1964, p. 194–199.

***cis*-Policloropren**

Prin intermediul derivatului magnezian al cloroprenului a fost preparată 2-(tri-*n*-butilstaniu)-1,3-butadiena cu structură *cis*. Polimerizarea radicalică la 60°C în bloc a dus la polimeri care se prezintă ca lichide vîscoase solubile în dizolvanţi organici (viscozitatea intrinsecă a soluţiei 0,1% în benzen, la 25°C, este de 0,2–0,8), cu configuraţie 1,4-*cis*. Reacţia cu clor la 0°C, în CCl_4 decurge rapid; legătura C—Sn este scindată selectiv, obţinîndu-se 1,4-*cis*-policloropren, cu conţinut de pînă la 97% izomer *cis*. Structura a fost confirmată prin ozonoliză, spectroscopie IR şi rezonanţă magnetică nucleară. Produsul cu masa moleculară 150 000 se prezintă ca un solid amorf.

Aufdermarsh, C. A. şi Pariser, R. J. Polymer Sci. A2, nr. 11, noiemb. 1964 p. 4 727–4 733.

Produse fitofarmaceutice

Degradarea microbiană a unor ierbicide în sol

Se prezintă un studiu asupra rolului microorganismelor din sol în degradarea ierbicidelor din clasa tiocarbamaţilor, triazinelor, clorbenzoaţilor, clorfenolilor şi acizilor fenoxiacetici. Astfel, s-a constatat că EPTC, amitrolul, amibenul şi ipazinul sînt degradaţi de microflora din sol. Metodele folosite au permis să se stabilească că microorganismele active în metabolizarea acidului 2,4-D sînt inactive faţă de MCPA şi 2,45-T, iar cele care degradează benzoaţii sînt inactive faţă de monoclorbenzoaţi.

Rezistenţa diclorfenolilor faţă de degradarea microbiană este atribuită prezenţei clorului în poziţia *meta* faţă de hidroxilul fenolic.

Mac Rae, I. C. şi Alexander, M. J. Agr. Food. Chem., **13**, nr. 1, ian.-febr. 1965, p. 72–76.

Rezultatele experimentării entobacterinului

S-a pus la punct tehnologia de fabricare a biopreparatului «entobacterin 3» din tulpinile de *Bacillus cereus*, folosit cu succes în combaterea a numeroşi dăunători

din legumicultură, hortiviticultură, pomicultură şi silvicultură.
Adaosul de cantităţi mici de insecticide, fungicide sau acaricide organice măreşte eficacitatea preparatului, permiţînd micşorarea normelor de consum.
Entobacterinul este eficace şi împotriva larvelor insectelor combătute.
Dozele de aplicare variază între 2 şi 5 kg/ha în funcţie de cultura şi insecta tratată, de aparatura folosită şi de zona climatică. Preparatul nu este toxic pentru oameni, animale cu sînge cald şi insecte utile.

Fedorincik, N. S. Zaşcita Rast. ot Vreditelei i Boleznei, **9**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 20–22.

Un nou fungicid cu spectru larg de acţiune

Numeroase experimentări efectuate recent au demonstrat eficacitatea ridicată a Polyramului — fungicid organic din categoria ditiocarbamaţilor şi a tiuramului — în combaterea unor agenţi patogeni de tipul antracnozei şi a pătării frunzelor (roşii, trandafiri), ruginii (meri), pătării frunzelor provocate de *Cercospara* (cartofi) etc. Preparatul are o remanenţă mare în doze mici, nu este fitotoxic pentru plante şi are o toxicitate redusă pentru animale cu sînge cald, peşti şi albine. Polyramul este compatibil cu alte produse chimice pentru protecţia plantelor (insecticide clorurate, organo-fosforice, carbamaţi, oxiclorură de cupru, sulf umectabil). Se prevăd unele aplicaţii interesante ale preparatului în viticultură, legumicultură şi horticultură.

Krog, N. E. Agr. Chem. **19**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 30–32, 102.

***N*-Alchilcarbamaţii ca insecticide şi agenţi sinergetici pentru piretrine**

Thayer, H. I., Hertle, R. J. şi Mallis, A. J. Agr. Food Chem., **13**, nr. 1, ian.-febr. 1965, p. 43–48.

Chimie biologică

Teoria oxigenării hemoglobinei

Deşi fenomenul transportului de oxigen de către hemoglobină şi structura moleculară a acesteia sînt cunoscute de mult timp, mecanismul procesului de oxidare este încă neclar. Pe baza teoriei echilibrelor multiple, s-a dedus o ecuaţie pentru gradul de saturare al hemoglobinei cu oxigen, care ţine cont de echilibrul de asociere–disociere al moleculelor de hemoglobină. Sistemul este caracterizat prin trei constante de echilibru: γ_1 — constanta echilibrului de asociere a moleculelor de hemoglobină necombinate cu O_2, t — constanta caracteristică legăturii oxigenului în patru centri activi tetrameri şi d — constanta de legătură a oxigenului în doi centri activi dimeri.
Pe baza datelor din literatura de specialitate cu privire la legătura de oxigen din hemoglobina umană 3.10^{-4} M, la *p*H 7,2 şi 20°C, în soluţie-tampon, s-a găsit că $d \gg t$, ceea ce concordă cu teoria lui Briehl.

Vodrážka, Z. şi Čejka, J. Collect. Czech. Chem. Commun., **30**, nr. 1, ian. 1965, p. 316–323.

Halogenarea acizilor nucleici. I. Acţiunea bromului asupra bazelor şi nucleozidelor în mediu de dimetilformamidă

Autorii au studiat bromurarea constituenţilor acizilor nucleici (bazele purinice şi pirimidinice şi ribonucleozidele corespunzătoare) în mediu de dimetilformamidă. Acest dizolvant a fost ales datorită capacităţii sale de a dizolva sărurile de trimetilhexadecilamoniu ale acizilor nucleici. Scopul final al lucrării constă în urmărirea efectului bromurării acizilor ribonucleici asupra activităţii lor biologice.
S-a constatat că acţiunea bromului asupra compuşilor amintiţi duce la formarea 5-bromuracilului, 5-bromcitozinei, 8-bromguaninei şi a nucleozidelor respective. Adenina şi nucleozida ei nu se bromurează.
În prezenţa excesului de brom şi a apei în mediul de reacţie se formează compuşi saturaţi, care nu mai dau spectre de absorbţie în ultraviolet.

Duval, J. şi Ebel, J. P. Bull Soc. Chim. Biol., **46**, nr. 9–10, dec. 1964, p. 1 059–1 071.

Cataliza enzimatică

Von, J. Chim. Ind. (Paris), **92**, nr. 5, noiemb. 1964, p. 509–518.

Separarea *DL*-treoninei în antipozi optici

* * * Vest. Mosk. Univ., **20**, nr. 1, ian.-febr. 1965, p. 69–70.

Chimie analitică

Separarea şi determinarea acizilor monocarboxilici alifatici cu 1–5 atomi de carbon prin cromatografie de gaze

Separarea şi determinarea cantitativă a acizilor formic şi acetic în prezenţa acizilor alifatici cu 3–5 atomi de carbon întîmpină mari dificultăţi. În consecinţă, s-a elaborat o nouă metodă de separare şi determinare a acestora pe cale cromatografică (de gaze) sub forma esterilor lor amilici. Aceştia se obţin în prealabil prin esterificarea amestecului cîntărit de acizi (se iau de obicei aproximativ 100 mg) cu pentanol-1 în soluţie de eter etilic, în prezenţă de trifluorură de bor. Soluţia esterilor amilici astfel obţinuţi serveşte, după adăugarea de Na_2SO_4 calcinat şi $NaHCO_3$, pentru analiza cromatografică. S-a lucrat cu o coloană de 50 m umplută cu ulei de Apiezon L, la 100°C, folosind drept eluant heliul, cu o viteză de 1 ml/min. Şase analize de acid acetic, folosind probe iniţiale de 100,5–207,9 mg, au dat o eroare medie de $\pm$ 2,5%.
Pe această cale se pot decela cantităţi de acid sub 10^{-12} g.

Langner, H. J. Angew. Chem., **77**, nr. 2, febr. 1965, p. 95.

Determinarea ultraurmelor de metale folosind reacţii coordinative în lanţ

Se propune o nouă metodă cinetică de analiză pentru determinări de ultraurme de metale — pentru concentraţii în metal mai mici de $10^{-6}M$ şi probe conţinînd mai puţin de 1 μg de metal — bazată pe comportarea chimică a reacţiilor coordinative în lanţ, respectiv pe reacţia de schimb între Ni-trien^{+2} şi Cu-EDTA^{-2}[trien= trietilentetraamină; EDTA = [(etilendinitrilo) — tetraacetat]. Reacţia este iniţiată de disocierea unor cantităţi foarte mici de complecşi sau prin adăugarea unor urme de trien sau EDTA liber. Cei doi liganzi polidentali sînt centrele reacţiei în lanţ. Viteza reacţiei de schimb este urmărită prin schimbarea de culoare. Limitele teoretice de concentraţii pentru determinări de metale sînt de ordinul a 10^{-9} M, cu o exactitate de $\pm$ 5%. Rezultatele experimentale indică valori pînă la 10^{-8} M.
Metoda se poate aplica la determinarea oricărui ion de metal care complexează cu EDTA.

Margerum, D. W. şi Steinhaus, R. K. Anal. Chem., **37**, nr. 2, febr. 1965, p. 222–228.

Despre posibilitatea utilizării metodei titrimetrice pentru analizarea automată a compoziţiei soluţiilor din industria aluminei

A fost construit un aparat automat de titrare pentru analiza soluţiilor din industria aluminei, care permite determinarea permanentă a conţinutului de alumină şi de hidroxid de sodiu liber din soluţii. Se dă schema aparatului şi se descrie metodica de lucru, aparatul putînd fi folosit cu succes în procesul industrial de obţinere a aluminei.

Petrova, L. S., Şneerov, M. S., Suhova, S. D. şi Leferov, I. A. Ţvet. Met., **38**, nr. 1, ian. 1965, p. 48–55.

Determinarea urmelor de azot în polimerii vinilici

S-au cercetat diferite metode de analiză pentru determinarea cantităţilor mici (sub 1%) de azot în polimerii vinilici. După dezagregarea probelor, prin metoda Kjeldahl, s-a determinat conţinutul de azot prin metoda colorimetrică pentru un conţinut de sub 0,5% N_2 şi prin metoda acidimetrică pentru conţinuturi de 0,05–1% N_2. Metoda colorimetrică se bazează pe reacţia cu indofenol, folosind cloramina-T în loc de hipoclorit de sodiu. Metoda acidimetrică se bazează pe reacţia cu bisulfat de amoniu în prezenţa unui indicator mixt (α-azurina+roşu de metil). Se dă o serie de determinări efectuate prin ambele metode, din care rezultă că metoda acidimetrică dă o precizie mai mare.

Majewska, J. Chem. Anal (Warszawa), **10**, nr. 1, 1965, p. 85–90.

Titrarea la înaltă frecvenţă a acizilor alifatici dicarboxilici în soluţii neapoase

S-au studiat condiţiile titrării la înaltă frecvenţă a acizilor dicarboxilici alifatici şi a amestecurilor lor cu acizii monocarboxilici în mediu de dizolvanţi neapoşi (alcool metilic şi izopropilic, acetonă şi dimetilformamidă). Ca soluţie bazică titrată s-a folosit o soluţie metanolică de KOH.

S-a constatat că în mediu de acetonă şi dimetilformamidă, pe curbele de titrare se observă două puncte de inflexiune corespunzătoare neutralizării separate a celor două grupe carboxilice ale acizilor respectivi. Dimetilformamida constituie mediul optim de titrare a acizilor alifatici dicarboxilici.

S-a efectuat titrarea separată a amestecurilor binare de acid malonic şi acid succinic, respectiv acid salicilic şi acid benzoic.

Kreşkov, A. P., Bîkova, L. N. şi Kirillova, O. F. Izv. Vissih Ucebn. Zavedenii, Him.i Him. Tehnol., **7**, nr. 6, dec. 1964, p. 914–918.

Determinarea colorimetrică a unor cantităţi de ordinul microgramelor de fosfor în compuşi organici

A fost pusă la punct o metodă pentru determinarea unor cantităţi de fosfor de ordinul a 30–500 micrograme în compuşi organici. Determinarea fosforului, după oxidarea probelor, se bazează pe formarea fosfomolibdatului de vanadiu, de culoare galbenă, care se spectrofotometrează la 430 mμ. Se descriu metoda de lucru şi aparatura folosită.

Salvage, T. şi Dixon, J. P. Analyst, **90**, nr. 1 066, ian. 1965, p. 24–28.

Separarea izotopilor hidrogenului prin cromatografie de gaze

În ultimul timp se acordă un deosebit interes separării pe cale cromatografică a celor şase izotopi ai hidrogenului: H_2, HD, D_2, HT, DT şi T_2. Deoarece în lucrările anterioare amestecul de izotopi conţinea cantităţi mici de tritiu, ale cărui efecte de radiaţie ar putea influenţa factorii de separare, autorii acestor lucrări au folosit amestecuri cu un conţinut ridicat (2,4 *c*) de acest izotop. Pe baza cromatogramei obţinute, în care ordinea de separare a izotopilor este cea indicată, s-au calculat factorii de separare α, după metoda descrisă de Carter şi Smith, conform relaţiei: $\alpha_{1,2} = d_2/d_1$, în care d_2 şi d_1 reprezintă distanţele de la timpul zero la vîrful corespunzător fiecărei componente.

Pe baza acestor calcule s-a constatat că radiaţia tritiului nu are nici un efect sensibil asupra caracteristicii de separare a celor şase izotopi ai hidrogenului. Cromatograma a fost obţinută pe o coloană de 11 m, cu un diametru interior de 4,5 mm, umplută cu alumină-oxid feric, viteza gazului eluant, heliul, fiind de 155 cm^3/min.

West, D. L. şi Marston, A. J. J. Am. Chem. Soc., **86**, nr. 21, noiemb. 1964, p. 4 731.

Analiza insecticidelor din emulsiile apoase utilizate în zootehnie. Metodă generală de spectrofotometrie în infraroşu

Numeroase insecticide se condiţionează sub formă de concentrate emulsionabile, care se aplică ca emulsii apoase (după diluare cu apă) pentru combaterea ectoparaziţilor în zootehnie. Menţinerea unei repartiţii omogene şi constante a substanţei active în aceste emulsii constituie o condiţie indispensabilă a eficacităţii şi a menţinerii caracterului netoxic al preparatului.

Se prezintă o metodă spectrofotometrică în infraroşu pentru dozarea preparatelor emulsionabile de stropire pe bază de Delnav, Ciodrin, lindan şi a amestecului de toxafen-lindan. Metoda este simplă, rapidă, comodă şi precisă şi nu dă interferenţe pentru ingredienţii de condiţionare sau impurităţile conţinute în proba de analizat.

Czech, F. P. J. Assoc. Offic. Agr. Chemists, **47**, nr. 5, oct. 1964, p. 829–837.

O metodă sensibilă pentru determinarea azotaţilor în apă cu 2,6-xilenol

Folosirea 2,6-xilenolului în loc de 2,4-xilenol pentru determinarea azotaţilor din apă duce la o creştere importantă a sensibilităţii metodei. Metoda se bazează pe tratarea probei analizate cu 2,6-xilenol, urmată de extracţie şi de fotometrare. În cazul analizei apelor naturale, eroarea medie a fost de ± 0,013 mg azotat/l.

Andrews, D. W. W. Analyst, **89**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 730–734.

Separarea aminelor şi amidelor prin cromatografie de gaze

Se descrie o metodă pentru separare, pe calea cromatografiei de gaze, a unor amestecuri de amine alifatice şi aromatice şi amide alifatice. Din compararea eficacităţii diferitelor coloane (Dowfax 9N9, Carbowax 400 şi Carbowax 20 M), se constată că bune rezultate se obţin cînd se foloseşte Dowfax 9N9 cu NaOH 2,5% ca lichid de partiţie. Se indică duratele de retenţie ale unor compuşi bazici folosind coloane de Dowfax 9N9.

O'Donnell, J. F. şi Mann, Ch. K. Anal. Chem., **36**, nr. 11, oct. 1964, p. 2 097–2 099.

Identificarea acizilor bibazici cu ajutorul cromatografiei de gaze pe bile de sticlă

Folosirea unor bile din sticlă drept purtător cromatografic şi creşterea programată a temperaturii coloanei permit identificarea rapidă şi sigură a esterilor dimetilici complecşi ai acizilor bibazici utilizaţi la sinteza răşinilor poliesterice şi alchidice, precum şi în procesul de întărire a răşinilor epoxi. Impregnarea cu silicon sau poliesteri a bilelor de sticlă cu diametrul de 0,20–0,25 mm permite funcţionarea coloanei la 50–110°C şi, respectiv, la 70–140°C. S-a efectuat identificarea a nouă poliesteri ai acizilor bibazici şi a opt acizi bibazici epoxidici.

Mlejnek, O. Chem. Prûmysl, **14/39**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 586–588.

Determinarea guaniltioureei în diciandiamina tehnică

Printre impurităţile cu conţinut de sulf ale diciandiaminei, guaniltioureea prezintă un deosebit interes. Ca şi tioureea, aceasta reacţionează cu o soluţie amoniacală de azotat de argint cu formare de sulfură de argint. Determinarea guaniltioureei propusă de autori se bazează pe această reacţie şi a fost realizată pe cale colorimetrică. Pentru separarea guaniltioureei de tiouree şi diciandiamină se foloseşte metoda cu schimbători de ioni, de exemplu cu wofatit KPS, care a dat rezultate excelente. Pe o coloană de 100 mm lungime şi cu un diametru de 7 mm, umplută cu acest cationit, se trece o soluţie de diciandiamină tehnică (10 g în 500 ml apă), după care se spală cu 200 ml apă şi se eluează cu HCl 1 *n*. Metoda propusă a dat rezultate perfect reproductibile cu o eroare de ± 1%.

Seiffarth, K, şi Ardelt, H. W. Z. Chem., **4**, nr. 11, 1964, p. 432–433.

Metodă bazată pe chemiluminescenţă pentru determinarea cuprului în zinc şi în hidroxid de potasiu de înaltă puritate

S-a pus la punct o metodă fotografică bazată pe chemiluminescenţă pentru determinarea unor cantităţi $\geqslant 10^{-7}$% cupru în zinc şi în hidroxid de potasiu. Cuprul se separă din materialul analizat prin extracţie, şi după concentrarea soluţiei ce conţine cupru aceasta se tratează cu o soluţie alcalină de luminal în apă oxigenată. Luminescenţa care ia naştere este proporţională cu conţinutul de cupru; ea se înregistrează fotografic. Eroarea relativă medie a metodei este de circa 20%.

Babko, A. K. şi Dubovenko, L. I. Zabodsk. labor. **30**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 1 325–1 328.

Titrarea reductometrică cu sulfat feros în mediu de trietanolamină

Sulfatul feros s-a dovedit a fi un reducător puternic în mediu alcalin în prezenţa trietanolaminei, putînd fi utilizat cu succes la determinările potenţiometrice.

În lucrare se prezintă condiţiile titrării directe a compuşilor Mn^{3+}, Cu^{2+} şi Bi^{3+}, precum şi a bicromaţilor şi teluraţilor. Sensibilitatea de titrare a bicromatului este superioară celei realizate prin dozare în soluţii acide. Ea permite microdeterminarea bicromatului alături de vanadat (V), care nu este redus în condiţiile determinării.

Teluraţii pot fi dozaţi alături de teluriţi şi compuşi ai seleniului (IV) şi (VI).
Metoda propusă poate servi şi la determinarea metalelor platinice, precum şi a substanţelor organice de tipul nitro- şi nitrozoderivaţilor, a derivaţilor azoici şi a chinonelor.

Doležal, J,. Lukšyte, E., Rybáček, V. şi Zýka, J. Collection. Czech. Chem. Commun., **29**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 2 597—2 606.

Controlul automat al calităţii etilenei

Alperonici, V. I. Zavodsk. labor., **30**, nr. 11, 1964, p. 1 317—1 318.

Despre automatizarea analizei soluţiilor în hidrometalurgia zincului

Lisovski, D. I. şi Zabelin, V. L. Ţvetn. Metal., **37**, nr. 11, 1964, p. 46—50.

Fracţionarea polipropilenei

Molkova, G. N., Filbert, D. V. şi Pakşver, A. B. Plasticeskie Massî, nr. 12, dec. 1964, p. 42—45.

O modificare a metodei cu curcumină pentru determinarea borului la efectuarea analizei continue a soluţiilor apoase

Crawley, R. H. A. Analyst, **89**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 749—750.

Determinarea structurii catenelor parafinice prin rezonanţa magnetică nucleară

Bartz, K. W. şi Chamberlain, N. F. Anal. Chem. **36**, nr. 10, oct. 1964, p. 2 151—2 158.

O metodă de analiză microspectrografică în infraroşu aplicabilă la lipide

Fontanges, R., Heritier, P. şi Coeur, P. Bull. Soc. Chim. Biol., **46**, nr. 9—10, dec. 1964, p. 1 223—1 227.

Determinarea directă a oxigenului în compuşi organici. Studiul diverselor modificări

Belcher, R., Davies, D. H. şi West, T. S. Talanta, **12**, ian. 1965, p. 43—54.

Determinarea metanolului şi a formaldehidei cînd se găsesc împreună. II

Legradi, L. Magy. Kem. Folyóirat, **71**, nr. 1, ian. 1965, p. 17—18.

Informaţii economice

Evoluţia consumului de cauciucuri naturale şi sintetice în ultimul deceniu, redată în tabela de mai jos, indică o creştere netă a consumului de cauciucuri sintetice pe plan mondial, în dauna cauciucului natural:

Anul	Cauciuc sintetic, t	Cauciuc natural, t	Total, t
1954	740 000	1 777 500	2 517 500
1960	1 797 000	2 062 500	3 860 000
1964	2 640 000	2 230 000	4 870 000

Din examinarea acestei tabele rezultă în mod evident că în timp ce acum un deceniu (1954) consumul total de cauciucuri sintetice reprezenta 29,3% din consumul mondial de cauciuc de toate tipurile, acesta a crescut la circa 50% în anul 1962, pentru a atinge 55,5% în anul 1964.
Creşterea consumului de cauciucuri sintetice a fost în această perioadă (1954—1964) de 350% pe plan mondial, ceea ce ar reprezenta o creştere medie anuală de 35%, în timp ce creşterea consumului de cauciuc natural pe plan mondial în aceeaşi perioadă a fost de numai 125%, ceea ce ar reprezenta o creştere medie anuală de numai 12,5%.
Realizarea noilor tipuri de cauciucuri stereospecifice superioare din punct de vedere calitativ cauciucurilor naturale permite să se prevadă în perspectivă o creştere şi mai mare a cauciucurilor sintetice în dauna cauciucului natural. În S.U.A., în anul 1964 uzinele de cauciuc butadienstirenic au atins un indice de utilizare a capacităţii de 85%, ceea ce se consideră de către experţi ca foarte satisfăcător.
Pentru cauciucurile noi, stereospecifice, ca polibutadiena, poliizoprenul şi cauciucul etilenpropilenic, capacităţile de producţie au fost însă numai parţial folosite, deşi aceste sortimente în unele domenii înlocuiesc cauciucul natural imprimînd articolelor fabricate rezistenţe superioare celor similare confecţionate cu cauciuc natural. Această situaţie se datoreşte timpului relativ scurt care a trecut de la lansarea noilor tipuri de cauciucuri stereospecifice pe piaţă, circa trei ani, timp în care industria de prelucrare a cauciucului nu a putut asimila noile sortimente. Experţii apreciază că în anii care urmează consumatorii de cauciuc vor asimila în fabricaţia a tot mai numeroase articole noile cauciucuri stereospecifice, care se impun prin proprietăţile lor. În alte ţări capitaliste capacitatea de producţie a cauciucurilor sintetice a fost utilizată în anul 1964 într-o proporţie de numai 75—77%. Experţii din ţările capitaliste consideră că această situaţie se datoreşte faptului că în anii 1961 şi 1962 s-au făcut investiţii foarte mari pentru producţia de cauciucuri sintetice, investiţii care au permis creşterea capacităţilor de producţie cu 15% în anul 1963 faţă de anul 1962 (în comparaţie cu 7,5% în anul 1964 faţă de 1963), creşteri care nu s-au bazat pe un studiu suficient de adîncit al pieţelor de desfacere. Paralel, o serie de ţări — înainte importatoare de cauciuc sintetic, printre care se numără şi unele ţări socialiste — şi-au construit uzine proprii, care au început să acopere necesarul intern, creînd şi disponibilităţi de export. Această situaţie a determinat extinderea volumului de cercetări în vederea găsirii unor noi domenii de utilizare a cauciucurilor, altele decît transporturile care constituie principalul consumator.
Din acest punct de vedere sînt de semnalat includerea latexului de cauciuc sintetic în ciment, cauciucarea construcţiilor metalice şi din beton în industria chimică sau a podurilor şi a construcţiilor portuare pe malul mării sau al oceanelor, pentru a le proteja de acţiunea corosivă a aerului salin, acoperişuri de clădiri, asfalturi modificate pentru şosele etc.
De asemenea se preconizează extinderea utilizării cauciucului sintetic în industria textilă ca agent de impregnare şi ca liant în fabricarea ţesăturilor aglomerate. În agricultură se preconizează folosirea cauciucului la impermeabilizarea nisipurilor sau în amestec cu argila la stabilizarea solurilor.
De asemenea se preconizează folosirea cauciucurilor sintetice ca adaosuri la unele materiale plastice, ca polipropilena, polietilena şi al-

tele, pentru a imprima acestora noi proprietăţi îmbunătăţite.
În ţările din vestul Europei, o producţie de cauciuc sintetic cu utilizări generale nu a existat pînă acum şase ani, cauciucurile cu utilizări generale fiind importate din S.U.A. şi Canada. În anul 1964, existau însă cinci uzine pentru fabricarea cauciucului stirenbutadienic, şapte uzine pentru fabricarea cauciucului polibutadienic şi o uzină pentru fabricarea cauciucului poliizoprenic, fără a enumera micile instalaţii pentru fabricarea latexului.
Pentru cauciucul butadienstirenic situaţia în ţările din vestul Europei în anul 1964 este următoarea: la o capacitate de producţie de 430 000 t se realizează o producţie de 385 000 t. Exportul de cauciuc butadienstirenic atinge 54 000 t, în timp ce importurile ating 133 000 t, iar consumul atinge 464 000 t.
Pentru perspectiva imediată, în aceste ţări, ca şi în S.U.A., dinamica producţiei de cauciuc sintetic şi a sortimentelor este dictată de industria anvelopelor, care este principalul consumator, preluînd din producţia mondială 70%. De aceea, perfecţionările care se aduc paralel cu cîştigarea unor noi domenii de utilizare a cauciucurilor sintetice sînt axate pe industria anvelopelor. Deci din acest punct de vedere este interesant de semnalat o stereopolimerizare în soluţie a cauciucului butadienstirenic, care după primele încercări face să fie combinate într-un singur polimer calităţile superioare ale polibutadienei şi ale cauciucului butadienstirenic

★

Creşterea consumului de acetat de vinil în S.U.A. marchează în ultimii ani un indice de 10—15% anual. În prezent, capacitatea de producţie a instalaţiilor existente este folosită în proporţie de peste 70%, cifră care se crede că nu va creşte în anii următori cu toată creşterea cerinţelor datorită noilor capacităţi ce urmează a fi puse în funcţiune.
Din producţia totală de acetat de vinil circa 52% se vînd sub formă de poliacetat de vinil. Deşi în S.U.A. există numai şapte producători de acetat de vinil monomer, aceştia aprovizionează 46 de producători de poliacetat de vinil. Principalii consumatori ai poliacetatului de vinil sînt industria lacurilor şi vopselelor, a adezivilor şi industria textilă.
Circa 15% din producţia totală de acetat de vinil monomer este folosită în copolimeri cu clorura de vinil, etilena şi alţi monomeri. Copolimerii de clorură de vinil cu 15% acetat de vinil sînt folosiţi la fabricarea discurilor muzicale. Alţi copolimeri pornind de la aceiaşi monomeri sînt folosiţi cu succes ca pelicule de protecţie sau ca adezivi.
De asemenea ei sînt folosiţi la fabricarea de fibre sintetice de tip Vinyol. Circa 10 000t/an copolimer etilenă-acetat de vinil sînt folosite la fabricarea unor ceruri pentru lustruirea pardoselilor, precum şi ca bază a unor adezivi. Amestecuri de poliacetat de vinil şi polivinilpirolidonă sînt folosite în industria cosmetică ca fixativ pentru păr.
Circa 18% din producţia totală de acetat de vinil este folosită la fabricarea polivinilalcoolului. Acesta este folosit ca agent emulgator pentru uleiuri vegetale, plastifianţi, răşini sintetice etc. De asemenea polivinilalcoolul este folosit larg în industria cosmetică, în impermeabilizarea hîrtiei etc.
Alte 10% din producţia de acetat de vinil sînt folosite la fabricarea polivinilacetalilor. Deşi plăcile de polivinilbutiral sînt folosite la geamuri de siguranţă încă din anul 1938, ca strat interior, creşterea consumului acestuia este foarte mică şi determinată numai de preferinţele fabricanţilor de automobile. Poliacetalii avînd o bună rezistenţă la căldură sînt folosiţi la izolarea conductoarelor electrice.
În ultimul timp în fabricarea acetatului de vinil au intervenit o serie de modificări tehnologice care permit să se întrevadă o reducere a preţului acestuia, şi ca urmare, o creştere a utilizărilor acestuia.
În acest sens este de menţionat fabricarea acetaldehidei din etilenă prin oxidare directă cu aer în prezenţă de catalizator (clorură de paladiu şi clorură de cupru), care va permite obţinerea unui acid acetic mai ieftin decît cel obţinut prin procedeele uzuale.
De asemenea, extinderea fabricaţiei acidului acetic pornind de la metanol şi oxid de carbon sub presiune constituie un procedeu ce pare avantajos. Alte două procedee economice de obţinere a acidului acetic, şi anume oxidarea cu aer a fracţiunilor petroliere uşoare, precum şi oxidarea *n*-butanului, vor duce în perspectivă, după aprecierile specialiştilor, la reducerea preţului de vînzare a acetatului de vinil, în care preţul acidului acetic are o pondere mare.

★

Înaintea anului 1949, în China agricultura constituia activitatea predominantă. Industria chimică care încerca să răspundă acestei activităţi nu dispunea decît de două uzine care produceau sulfat de amoniu. Producţia maximă din anii dinaintea celui de-al doilea război mondial a atins 220 000 t/an îngrăşăminte chimice, 179 000 t/an acid sulfuric, 12 000 t/an sodă caustică şi 100 000 t/an carbonat de sodiu.
O dată cu instaurarea regimului socialist s-a depus un efort important pentru dezvoltarea industriei chimice, nivelul actual al acestui sector industrial în R. P. Chineză fiind de 20 de ori mai mare decît cel atins în anul 1936 în vechea Chină. Cifrele de plan prevăzute sînt an de an realizate, şi în multe sectoare chiar mult depăşite. Astfel, de exemplu, producţia de uree şi de clorură de amoniu realizată în primele opt luni ale anului 1964 reprezintă dublul cantităţilor planificate pentru întregul an 1964.
Numărul de sortimente realizate de către industria chimică din R. P. Chineză a crescut de la 100 în anul 1949 la 300 în anul 1952, pentru a trece de 8 000 în anul 1962. În 1963 a început fabricarea industrială a peste 100 de produse noi antiparazitare, coloranţi, antibiotice, precum şi noi sortimente de uleiuri minerale care pot fi folosite la temperaturi de pînă la —50°C.
În ceea ce priveşte industria de îngrăşăminte chimice, în anul 1957 au fost realizate două noi sortimente. Şase ani mai tîrziu numărul sortimentelor a crescut la 12. În ceea ce priveşte producţia de insecticide, aceasta a început în anul 1949. În 1961 se produceau 10 sortimente, iar în anul 1964 numărul sortimentelor a crescut la 37.
Industria de materiale plastice, a cărei producţie a început în anul 1958, a produs în 1963 polietilenă, policlorură de vinil, acetat de celuloză, polistiren, răşini schimbătoare de ioni, siliconi, aminoplaste.
Numărul uzinelor noi puse în funcţiune în industria chimică în anul 1963 a fost superior celui al tuturor uzinelor puse în funcţiune pe tot parcursul primului plan cincinal. Investiţiile noi sînt destinate realizării unor noi ramuri ale industriei chimice, ca fibrele sintetice, cauciucul sintetic, materialele plastice etc., paralel cu dezvoltarea fabricării produselor chimice de bază, ca metanol, formaldehidă, acid acetic, fenol, acetonă etc.

★

Organizaţia de comerţ exterior « Tehnoexport» din Praga a contractat cu organizaţia « Tehmasimport» din Moscova livrarea către U.R.S.S. a patru instalaţii de amoniac, folosind ca materii prime gaze de cocserie. Valoarea celor patru instalaţii este estimată la 20 mil. dolari.
Două dintre cele patru instalaţii urmează a fi livrate Uniunii Sovietice în perioada 1966—1967, iar celelalte două în perioada 1967—1968.

★

În R. D. Germană se preconizează ca în perioada 1965—1970 industria chimică să se dezvolte într-un ritm şi mai accelerat, volumul investiţiilor acordate acestui sector urmînd să fie în anul 1970 de cinci ori mai mare decît în anul 1965.
Industria chimică din R. D. Germană va fi concentrată în jurul a trei centre; Leipzig, Magdeburg şi Erfurt. La Leipzig se prevede construirea unor noi uzine chimice profilate pe produse organice de bază, auxiliare pentru industria textilă, lacuri şi vopsele. La Magdeburg se va dezvolta industria petrolieră şi petrochimică. Industria materialelor plastice se va dezvolta la Erfurt, unde se prevede fabricarea de policlorură şi poliacetat de vinil, etilbenzen, stiren şi polistiren.
Productivitatea muncii în industria chimică va creşte pînă în anul 1970 cu 50%, iar producţia de 2,3 ori. Paralel vor spori investiţiile destinate dezvoltării activităţii de cercetare.

★

În cadrul acordului comercial pe cinci ani încheiat între Uniunea Sovietică şi Franţa, cele două părţi vor face schimb de utilaje şi materii prime în domeniul petrolului şi chimiei.
Uniunea Sovietică va achiziţiona din Franţa utilaje pentru industria chimică, petrochimică, a hîrtiei şi fibrelor artificiale pentru o valoare anuală de 712 mil. franci, faţă de 330 mil. franci cît prevedea acordul comercial expirat la 31 decembrie 1964. Utilajul francez va fi cumpărat pe bază de credit rambursabil în 7 ani.
Franţa va importa din Uniunea Sovietică 9 150 000 t petrol brut, adică 1 825 000 t/an faţă de 750 000 t importate în anul 1964. De asemenea vor fi importate din Uniunea Sovietică 840 000 t/an motorină şi 76 000 t/an benzină de automobil.

★

Producţia italiană de detergenţi la nivelul anului 1965 reprezintă o creştere de 1 000% faţă de anul 1953, în timp ce producţia de săpun nu a variat sensibil în aceeaşi perioadă, după cum rezultă din următoarele date statistice:

Anul	*Detergenţi sintetici, mii t*	*Săpun, mii t*
1953	15	200
1958	88	210
1963	144	195
1965 (planif.)	155	190

Menţionăm că producţia de săpun a anului 1963 este echivalentă cu producţia anului 1939.
Consumul de săpun şi detergenţi pe cap de locuitor se cifrează după cum urmează:

Anul	*kg săpun şi detergent/cap de locuitor*
1958	2,2
1960	2,5
1962	3,6

★

În cursul anilor 1963—1964 producţia şi consumul mondial de azot au crescut cu circa 10% faţă de perioada corespunzătoare a anilor 1962—1963. Consumul mondial de azot s-a ridicat la 17,65 mil. t, întrecînd uşor producţia mondială de 17,53 mil. t azot.
Creşterea producţiei şi a consumului mondial de azot se datoreşte progreselor făcute în ţările socialiste şi în S.U.A., după cum urmează:

	Spor producţie, %	*Spor consum, %*
Ţările socialiste	18,1	17,9
S.U.A.	10,3	12,2

★

Firma Lurgi din R.F.G. construieşte o uzină de materiale plastice la Sanghai pe baza unui contract încheiat cu R.P. Chineză. Valoarea contractului este de 55 mil. franci francezi. Noua uzină de materiale plastice va prelucra produse petroliere din regiunea Sanghai.

★

Firma britanică Imperial Chemical Industries asigură construcţia unei noi uzine de polietilenă în R. P. Chineză cu utilaj din Anglia. Valoarea contractului este de 4 mil. lire sterline.

★

Noua fabrică de alcooli graşi de la Pecs a livrat în cursul anului 1964 250 t alcooli graşi pentru export în Anglia. Cantităţi importante de alcooli graşi produşi de această unitate industrială au fost exportate şi în alte ţări occidentale.
Uzina de la Szalaegerszeg a exportat în anul 1964 ulei de pin rafinat în valoare de 3 mil. forinţi.
În cadrul uzinei de la Szalaegerszeg se pot prelucra zilnic 20—25 t ace de pin, care duc la o producţie de 7 t ulei de pin rafinat.
R. P. Ungară a exportat în cursul anilor 1963—1964 fabrici complete de sticlărie în R. P. Chineză, India şi R. P. Polonă.
Sînt în curs de fabricaţie instalaţiile unui complex industrial de sticlărie, care va fi montat în Cuba şi a cărui valoare se cifrează la mai multe milioane de dolari.
De asemenea, în R. S. F. Iugoslavia se montează o mare fabrică de sticlărie, cu o capacitate de 500 t/an şi care va intra în funcţiune în anul 1966.
R. P. Ungară livrează Sudanului o instalaţie industrială de brichetare a cărbunilor, cu o capacitate de 50 000 brichete/zi. Noua instalaţie va fi montată la Karthum.

★

În anul 1963 valoarea totală a contractărilor de utilaj pentru industria chimică sovietică a atins suma de 201 mil. ruble, faţă de 143 mil. ruble în anul 1962.
Principalii furnizori de utilaj de import pentru industria chimică sovietică au fost:

R.S.C.	50 mil. ruble.
Anglia	27 mil. ruble.
Italia	26 mil. ruble.
R.D.G.	21 mil. ruble.
R.F.G.	17 mil. ruble.
Japonia	16 mil. ruble.
Franţa	12 mil. ruble.

Printre instalaţiile contractate în anul 1964 se numără aceea pentru fibre poliesterice. Instalaţia se va monta la Krasnodar, fiiind importată din Anglia. Valoarea contractului pentru uzina de fibre poliesterice de la Krasnodar este de 30 mil. lire sterline.
De asemenea, în anul 1964 s-au contractat două instalaţii de caprolactamă de provenienţă olandeză, cu o producţie de 50 000 t/an fiecare. Instalaţiile au fost contractate cu firma olandeză Continental Engineering N. V., pentru o valoare de 30 mil. dolari.

★

În anul 1962 guvernul israelian a alocat suma de 200 mil. lire pentru dezvoltarea uzinelor chimice de pe malul Mării Moarte. Ca urmare a acestor investiţii, producţia de potasiu va fi de 600 000 t/an în anul 1968 şi de 800 000 t/an în anul 1972. În ceea ce priveşte producţia de brom, ea va fi de 10 000 t/an în anul 1972.
Regiunea Mării Moarte constituie o rezervă uriaşă de materii prime pentru industria chimică şi pentru agricultură. Un litru de saramură din Marea Moartă conţine 130 g clorură de magneziu, 87 g clorură de sodiu, 3 g clorură de calciu, 11,5 g clorură de potasiu, 5 g bromură de magneziu şi 1 g sulfat de calciu, în total 271, 5 g săruri minerale.
Se estimează că rezervele minerale aflate în regiunea Mării Moarte (evaluate în miliarde t) sînt după cum urmează:

— clorură de magneziu	22;
— clorură de sodiu	12;
— clorură de calciu	6;
— clorură de potasiu	2;
— bromură de magneziu	1.

Concentrarea saramurilor se face prin evaporare, folosind energie solară. Există în prezent bazine de evaporare cu o suprafaţă de 37 km², urmînd ca în viitor suprafaţa bazinelor de evaporare să crească cu încă 100 km².
De curînd a intrat în funcţiune o nouă uzină de potasiu. În cadrul uzinei extracţia potasiului se face la cald spre deosebire de procedeul clasic la rece.
Fabrica de brom a atins în anul 1964 capacitatea planificată pentru anul 1972. Preţul de cost al bromului obţinut în această fabrică este cel mai scăzut din lume.
Sarea de bucătărie produsă în instalaţiile de la Marea Moartă are o concentraţie de 99,9%.
Se pregăteşte producţia de bromură de metil, dibromură de etil, dibromclorpropan, clorură şi clorat de magneziu, bromură de potasiu, sodiu şi amoniu.

★

La Castelione, în Spania, s-a construit o rafinărie cu o capacitate anuală de prelucrare de 3 mil. t ţiţei brut. Producţia noii rafinării este destinată în special pentru livrări în alte ţări, restul va fi furnizat întreprinderilor care vor produce (în mii tone anual): caprolactamă — 15, fenol — 10, acid adipic — 4, nylon-6—2, precum şi alte produse.

★

La Tarragon se construieşte o uzină pentru fabricarea etilenei, care va fi cea mai mare întreprindere din ţară pentru fabricarea acestui produs. Producţia uzinei va fi folosită de către uzina de materiale plastice. De asemenea, la Tarragon se construieşte prima uzină din Spania pentru fabricarea asfaltului, cu o capacitate de 300 000 t asfalt/an.

★

La Antwerpen se construieşte la periferia oraşului o fabrică pentru fabricarea caprolactamei. Capacitatea anuală de producţie a fabricii va fi de 70 000 t caprolactamă. Fabrica va intra în funcţiune la sfîrşitul anului 1967.

★

În ultimii ani uleiul de in este concurat de răşinile sintetice. Cu toate necesităţile mereu crescînde de vopsele, tonajul de ulei de in a scăzut. Astfel, în Franţa, în anul 1962, s-au prelucrat 47 500 t ulei de in faţă de 66 000 t în anul 1938. În S.U.A., de la un consum de 170 000 t în anul 1958, producţia de ulei de in a scăzut în anul 1960 la 142 000 t.
În ultimul timp s-au găsit noi întrebuinţări ale uleiului de in şi noi derivaţi ai acestuia. Aceasta este explicaţia folosirii a 155 000 t ulei de in în anul 1962 în

MŰSZAKI KÖNYVTÁRES

S.U.A. şi a perspectivei ca această cifră să atingă 180 000 t în anul 1965.
Dintre noile întrebuinţări ale uleiului de in citãm: vopsele emulsionate (cu apă), pe bază de ulei de in puternic standölizat. Este vorba de emulsii stabile, cu agent chelatic şi dispersant (polifosfat de potasiu) şi emulsionanţi neionici. Sînt în curs încercări de valorificare a monogliceridelor uleiului de in, a esterilor cu sorbitol, a derivaţilor etoxilaţi.
Vopselele solubile în apă (Linaqua) se fabrică pe bază de derivaţi polietoxilaţi ai uleiului de in esterificaţi cu acid succinic. Astfel de vopsele sînt indicate pentru exterioare.
În ceea ce priveşte uleiurile modificate, uleiul de in tratat cu poliuretani usucă repede şi rezistă la intemperii (se recomandă folosirea acestuia la vopsirea vapoarelor). Uleiurile oxidate dau filme incolore, termodure; din astfel de uleiuri, însă, prin condensare cu produşi polietoxilaţi se obţin detergenţi.

Uleiurile aldehide preparate prin reducerea ozonidelor sînt amestecuri complexe cu mari posibilităţi de prelucrare.

Zaharoesterii cu grad înalt de esterificare au proprietăţi sicative şi filmogene deosebite.

Prin complexare cu uree şi acetat de mercur şi extracţie în contracurent s-a reuşit extragerea unui acid linoleic de înaltă puritate. Tot din uleiul de in au fost extraşi aşa-numiţii acizi dimerizaţi ciclici (cu punct de congelare −70°C); de asemenea, acizii bibazici C_{12} şi C_{15} (obţinerea acestor acizi pe cale sintetică este foarte dificilă). S-au mai obţinut alcooli graşi şi esteri ai acestora.

Sînt în curs încercări de folosire a uleiului de in ca atare, sub formă de emulsie sau amestecat cu unele hidrocarburi, pentru acoperirea podurilor şi autostrăzilor din ciment (rolul uleiului de in fiind să obtureze porii cimentului).

★

Planul de perspectivă al industriei de îngrăşăminte în Uniunea Sovietică prevede creşterea producţiei de la 17,3 mil. t în anul 1964 la 125 mil. t în anul 1980. Sînt în curs prospectări de noi zăcăminte fosfatice.

★

O nouă uzină de *n*-parafine a fost dată în funcţiune la Dinslaken, în R.F.G., folosind un procedeu de prelucrare britanic bazat pe separarea *n*-parafinelor pe site moleculare.
Capacitatea minimă a uzinei este de 30 000 t/an.
O parte a producţiei acestei uzine va fi folosită ca materie primă pentru fabricarea detergenţilor biodegradabili. Aproximativ 30% din producţia uzinei este destinată exportului.

★

Guvernul indian a elaborat un plan de dezvoltare a industriei petrochimice. Planul de dezvoltare ţine seamă atît de nevoile interne ale Indiei, cît şi de posibilităţile eventuale de export. În baza planului elaborat de guvernul indian pentru anii 1970—1971, se prevăd următoarele cifre de producţie pentru diverse sectoare ale industriei petrochimice:

Produsul	Necesar intern, mii t	Export, mii t
Polietilenă	100	20
Polipropilenă	5	—
Policlorură de vinil (răşină)	95	15
Clorură de vinil	100	—
Poliamide	28	—
Poliesteri	20	—
Polivinil alcool	10	—
Cauciuc sintetic	120	—
Alcool etilic	315	—
Benzen	158	15
Detergenţi	20	—

Cărţi noi intrate în biblioteca Centrului de documentare al industriei petrolului şi chimiei

Faulkner, Hudson, T. G. **Vanadium. Toxicology and biological significance.** Vanadiul. Toxicologie şi efectele sale biologice. Amsterdam, Elsevier Publishing Company, 1964, 140 p.

Davidov, N. I. **Stanţii tehnologhiceskovo kisloroda.** Staţii de oxigen tehnologic. Moskva, Izdatelstvo Metallurghiia, 1964, 350 p.

* * * **Radiological health and safety in mining and milling of nuclear materials.** Probleme de sănătate şi de protecţie împotriva radiaţiilor la extracţia şi prelucrarea materialelor nucleare. I, Viena, International Atomic Energy Agency, 1964, 482 p.

* * * **Radiological health and safety in mining and milling of nuclear materials.** Probleme de sănătate şi de protecţie împotriva radiaţiilor la extracţia şi prelucrarea materialelor nucleare. II, Viena, International Atomic Energy Agency, 1964, 562 p.

Kosiura, G. G. **Nasoşcenie kompressornie i vozduhoduvnie stanţii.** Staţia de compresoare şi staţia de suflare a aerului. Kiev, Izdatelstvo « Budivelnik », 1964, 108 p.

Schnorrbusch, H. **Automatisierung bei der Erdölverarbeitung.** Automatizarea prelucrării ţiţeiului. Leipzig, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1964, 180 p.

Grinman, I. G. **Avtomatizaţiia proţessov obogaşceniia rud ţvetnih metallov.** Automatizarea proceselor de înnobilare a minereurilor de metale neferoase. Alma — Ata, Izdatelstvo Akademii Nauk Kazahskoi SSR, 1964, 213 p.

Penner, S. S. şi Ducarne, J. **The chemistry of propellants.** Chimia combustibililor pentru reactoare. Oxford, Pergamon Press, 1960, 651 p.

* * * **Metodî analiz rassolob i solei.** Metodele de analiză a saramurilor şi sărurilor, Moskva, Izdatelstvo Himia, 1964, 403 p.

Haissinsky, M. **La chimie nucléaire et ses applications.** Chimia nucleară şi aplicaţiile ei. Paris, Masson et Cie., 1957, 651 p.

Albers, A. şi Serjent, E. **Konstanti ionizaţii kislot i osnovanii.** Constantele de ionizare ale acizilor şi bazelor, Moskva, Izdatelstvo Himiia, 1964, 178 p.

MŰSZAKI KÖNYVTÁR

Cărți noi

BĂLĂCESCU, A.

Măsurarea și reglarea automată în industria petrolieră și chimică, II, București, Editura didactică și pedagogică, 1964, 287 p., 133fig., format 175×250 mm

Al doilea volum din lucrare este consacrat reglării automate, în primul volum fiind cuprinse aparatele de măsură și control. Aspectele complexe ale automatizării sînt prezentate de autor într-o formă ușor accesibilă, asigurînd astfel un material documentar de largă utilitate. Claritatea expunerii, sistematizarea riguroasă, prezentarea celor mai noi realizări în domeniu, care au caracterizat primul volum al lucrării, sînt trăsături caracteristice și acestui volum.

În prima parte a cărții se face o introducere în domeniul automatizării, dezvoltîndu-se noțiunile folosite în tehnica automatizării: caracteristicile instalațiilor și utilajelor (capacitanță, rezistență, autostabilizare, timpi caracteristici), sisteme automate (în circuit deschis, în circuit închis) etc.

Partea a doua, consacrată dispozitivelor de automatizare, reprezintă mai mult de jumătate din întreaga lucrare. După studierea proprietăților dinamice ale elementelor de măsurare (elementele de măsurare au fost discutate în volumul I) și expunerea diverselor tipuri de elemente de comparare (mecanice, hidraulice, pneumatice, electrice), autorul se oprește la elementele de putere, amplificatoarele, examinînd amplificatoarele pneumatice (cele mai răspîndite în industria chimică și petrolieră), hidraulice și magnetice.

Evident, cel mai vast material din această parte a lucrării îl ocupă elementele de comandă — regulatoarele, clasificate după caracteristica de reglare și după caracteristicile constructive. Pentru fiecare clasă se prezintă cîte un tip reprezentativ, descrierea însoțită de schema aparatului servind la înțelegerea modului de funcționare a acestuia. Sînt arătate în special limitele de reglare, sensibilitatea și punerea la punct a acestor regulatoare. De asemenea, o preocupare specială au constituit-o operațiile de montare, de întreținere și reparare a fiecărui tip de regulator.

Deoarece regulatoarele pneumatice sînt cel mai mult utilizate în industria chimică și petrolieră, sînt prezentate mai multe tipuri de regulatoare pneumatice specializate și universale și, în mod deosebit, regulatoarele pneumatice în sistem unificat — aparatele AUS — care fac cu succes față noilor cerințe ale conducerii automate a proceselor tehnologice: precizie mult mărită, reglarea unui parametru în funcție de alți parametri, reglarea după program stabilit etc. Posibilitatea completării acestor aparate cu mașini electronice de calcul pentru optimizarea proceselor și conducerea centralizată dovedește largile perspective ale aplicării acestora. Schemele de reglare automată cu aparatele AUS prezentate de autor sînt deosebit de interesante, arătîndu-se și domeniile de aplicare.

Un alt capitol mare este consacrat elementelor de execuție: organelor de acționare (mecanice, pneumatice, electrice sau electropneumatice) și organelor de execuție (în mare majoritate de tip vană, clapă sau ventil, din industria chimică și petrochimică).

Partea a treia este consacrată aplicațiilor reglării automate. Sînt arătate scheme-tip pentru măsurarea și reglarea nivelului în rezervoare și vase, a presiunii în conducte și rețele, a presiunii și debitului la pompe și compresoare. Tot specifice industriei chimice și petroliere sînt și schemele date în carte pentru reglarea automată a schimbătoarelor de căldură și a vaselor de reacție, respectiv autoclavelor, pentru separatoarele mecanice în două lichide sau ale unui lichid și ale unui gaz, pentru instalațiile de evaporare și distilare continuă.

Schema de reglare automată a unei instalații de acid azotic diluat completează acest material de mare importanță pentru proiectanții și tehnologii din industria chimică.

În partea finală a cărții, autorul se ocupă de optimizarea sistemelor de reglare automată, arătînd posibilitățile de utilizare a mașinilor electronice de calcul pentru reglarea complexă a proceselor tehnologice din industria chimică și petrolieră.

SAUCHELLI, V.

Fertilizer nitrogen — Its chemistry and technology. Îngrășăminte cu azot, chimia și tehnologia lor. New York,, Reinhold Publ. Corporation, 1964, 424 p.

Această monografie cuprinde aspectele principale ale fabricării și aplicării îngrășămintelor cu azot. Tehnologiile cele mai moderne și progresele făcute în această ramură industrială sînt scoase în evidență, arătîndu-se și avantajele economice ale utilizării noilor îngrășăminte cu azot în agricultură. Sînt descrise și studiate comparativ diverse procedee pentru obținerea amoniacului, insistîndu-se asupra noilor procese catalitice îmbinate cu alte instalații petrochimice. După prezentarea unor uzine noi de fabricare a acidului azotic, sînt descrise tehnologiile de obținere a ureei, sulfatului de amoniu și azotaților. Amoniacului lichid, soluțiilor amoniacale, îngrășămintelor nitrofosfatice și amoniacaților le sînt consacrate ample capitole în care sînt prezentate cele mai noi instalații pentru fabricarea acestora. De asemenea sînt discutați factorii economici și tehnici care au determinat ritmul de dezvoltare a producției fiecărui tip de îngrășămînt cu azot și aspectele biochimice ale fixării azotului din îngrășăminte.

D'ANS LAX

Taschenbuch für Chemiker und Physiker. (Manual pentru chimiști și fizicieni), Band II, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1964, 1 178 p.

Al doilea volum al « Manualului pentru chimiști și fizicieni» este consacrat compușilor organici. El cuprinde un amplu material consacrat nomenclaturii combinațiilor organice. La circa 7 500 de compuși organici importanți întabelați în ordine alfabetică sînt indicate formula, masa moleculară, densitatea, punctul de topire și diverse caracteristici: formă cristalină, culoare, solubilitate, indice de refracție etc., după caz. Pentru compușii de importanță practică sînt date tabele cu densități ale soluțiilor, tensiuni de vapori etc. O foarte bogată bibliografie poate fi consultată pentru fiecare combinație organică.

L. N. ANTIPIN și S. F. VAJENIN

Электрохимия расплавленных солей

Electrochimia sărurilor topite. Moscova, 1964, 355 p.

În lucrare sînt expuse principiile teoretice fundamentale ale electrochimiei sărurilor topite.

Partea I a lucrării, intitulată « Caracteristici fizico-chimice ale sărurilor topite», cuprinde capitole privitoare la fuzibilitatea, densitatea, viscozitatea, tensiunea interfazică și conductibilitatea electrică a sărurilor topite.

Partea a II-a tratează probleme legate de structura ionică a sărurilor topite.

Partea a III-a cuprinde studiul potențialelor de electrod, polarizarea și metodele de măsurare a acestuia, procesele catodice, procesele anodice, efectul anodic și probleme legate de randamentul de curent și de pierderile de metal la electroliza sărurilor topite.

Cartea, redactată la nivel superior, se adresează inginerilor din producție, cercetătorilor științifici, studenților de la secțiile de specialitate.

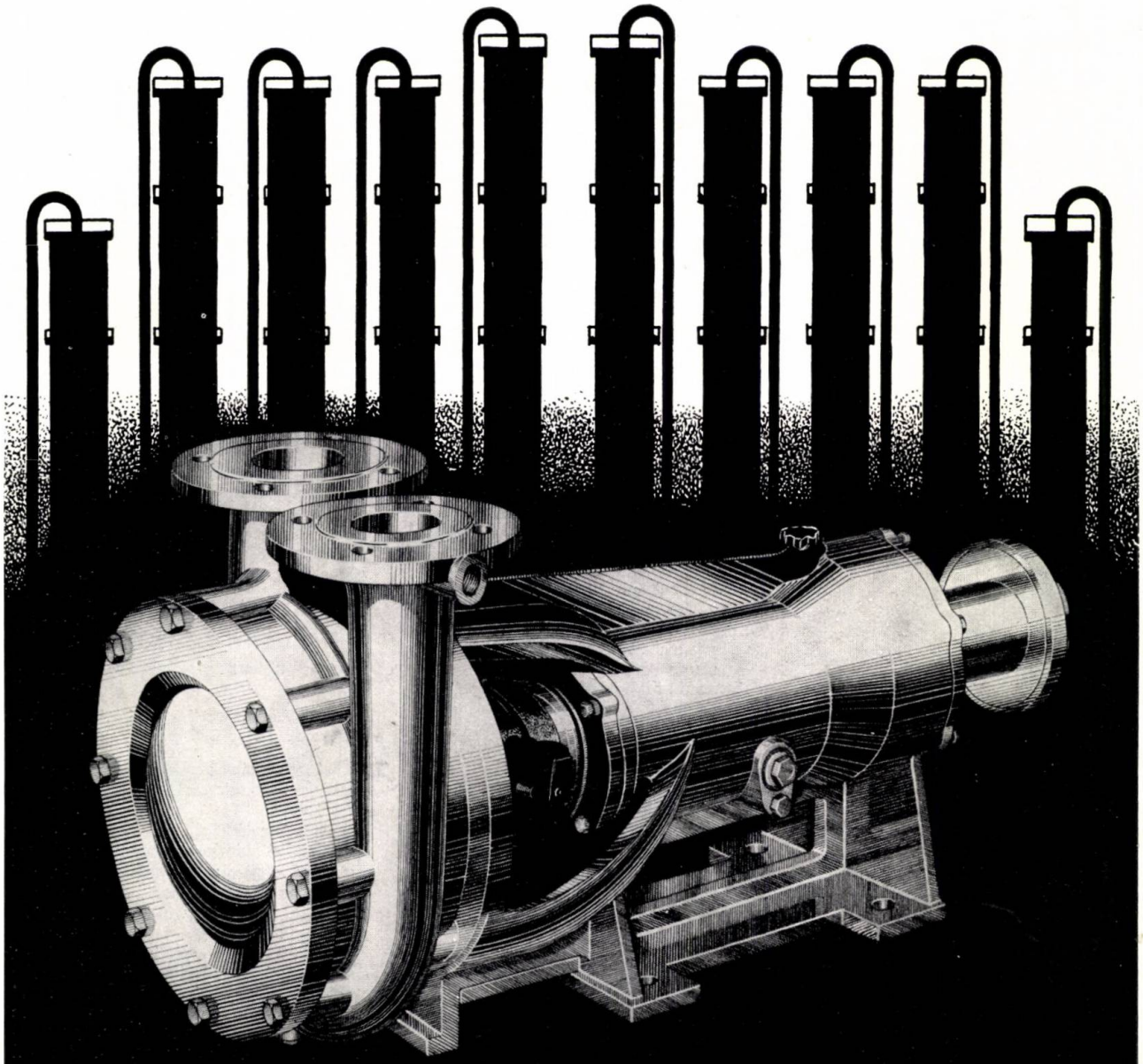
O valoare remarcabilă o prezintă capitolele legate de problemele actuale teoretice ale electrochimiei sărurilor topite, printre care un loc deosebit îl ocupă interacțiunea dintre metalul dizolvat și sarea topită, care duce la formarea de compuși de valență inferioară.

De asemenea, prezintă interes practic metodele de lucru utilizate pentru cercetarea sărurilor topite, expuse în lucrare.

REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei și al Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor din R.P.R. (C.N.I.T.). Redacția: București, str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78 și 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei petrolului și chimiei. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei petrolului și chimiei — Sectorul publicațiilor tehnice, telefon 14.72.10/176 bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136—402—17 B.R.P.R. Filiala 30 Decembrie București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Index 43 404. Taxele poștale plătite în numerar conform aprobării D.G.P.Tc. nr. 560/17 013/1964.

Tiparul executat la întreprinderea poligrafică « Arta grafică», Calea Șerban Vodă, nr. 133—135, București.

MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÖNYVTÁRA



POMPE DE CHIMIE PCH

Construcție specială pentru transportul fluidelor corosive — acizi, baze, amestecuri — pînă la 120°C din industria chimică, alimentară, petrolieră etc., prevăzute cu etanșări mecanice sau etanșări moi.

DOMENIU DE UTILIZARE:

Q = 2 — 250 m^3/h

H = 5 — 80 m col. lichid

UZINA DE POMPE

BUCUREȘTI

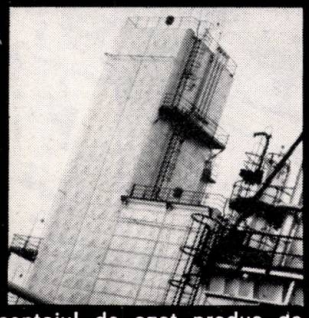
Str. Ziduri Moși nr. 25. Tel. 35 50 00

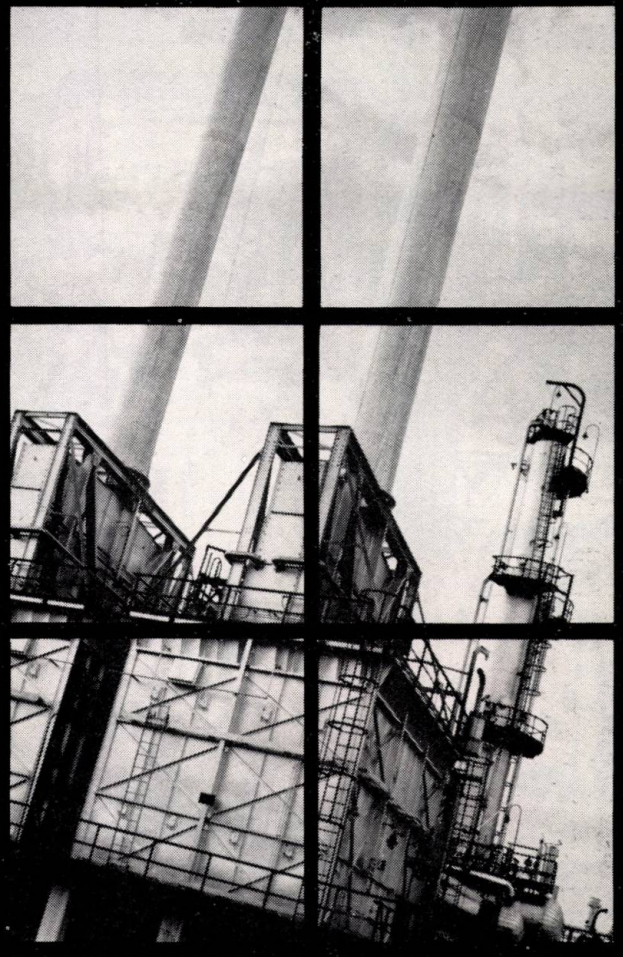
gazele foarte pure

materii prime ale industriei chimice

încredinţaţi aceste probleme firmei

AIR LIQUIDE





AIR LIQUIDE aplică propriile sale procedee de tratare a amestecurilor gazoase la temperaturi foarte scăzute, pentru obţinerea de gaze foarte pure utilizate ca materii prime de industria chimică : Hidrogen (impuritati : 20 ppm) - Azot (O_2 : 5 ppm) - Ethylenă ($C_2 H_2$ = 99,95 %) - Anhidridă carbonică (CO_2 puritate atomică).

15 % din producţia mondială, acesta este, de exemplu, procentajul de azot produs de aparatele AIR LIQUIDE instalate pe glob şi care, fixat sub formă de îngrăşăminte azotoase, reprezintă o cantitate anuală de 2.000.000 de tone metrice de azot. Gratie organizatiei sale de engineering AIR LIQUIDE poate să ofere uzine de preparare de gaze diverse de tipul "chei în mînă".

Instalaţie de producţie de 50.000 tone/an de ethylenă pură - Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine.

L'AIR LIQUIDE

DÉPARTEMENT CONSTRUCTIONS ET VENTES MÉCANIQUES

57, AV. CARNOT, CHAMPIGNY-S-MARNE (SEINE) TÉL. 472-97-40 TÉLEX. CHAMPAL CHAMP 23.884

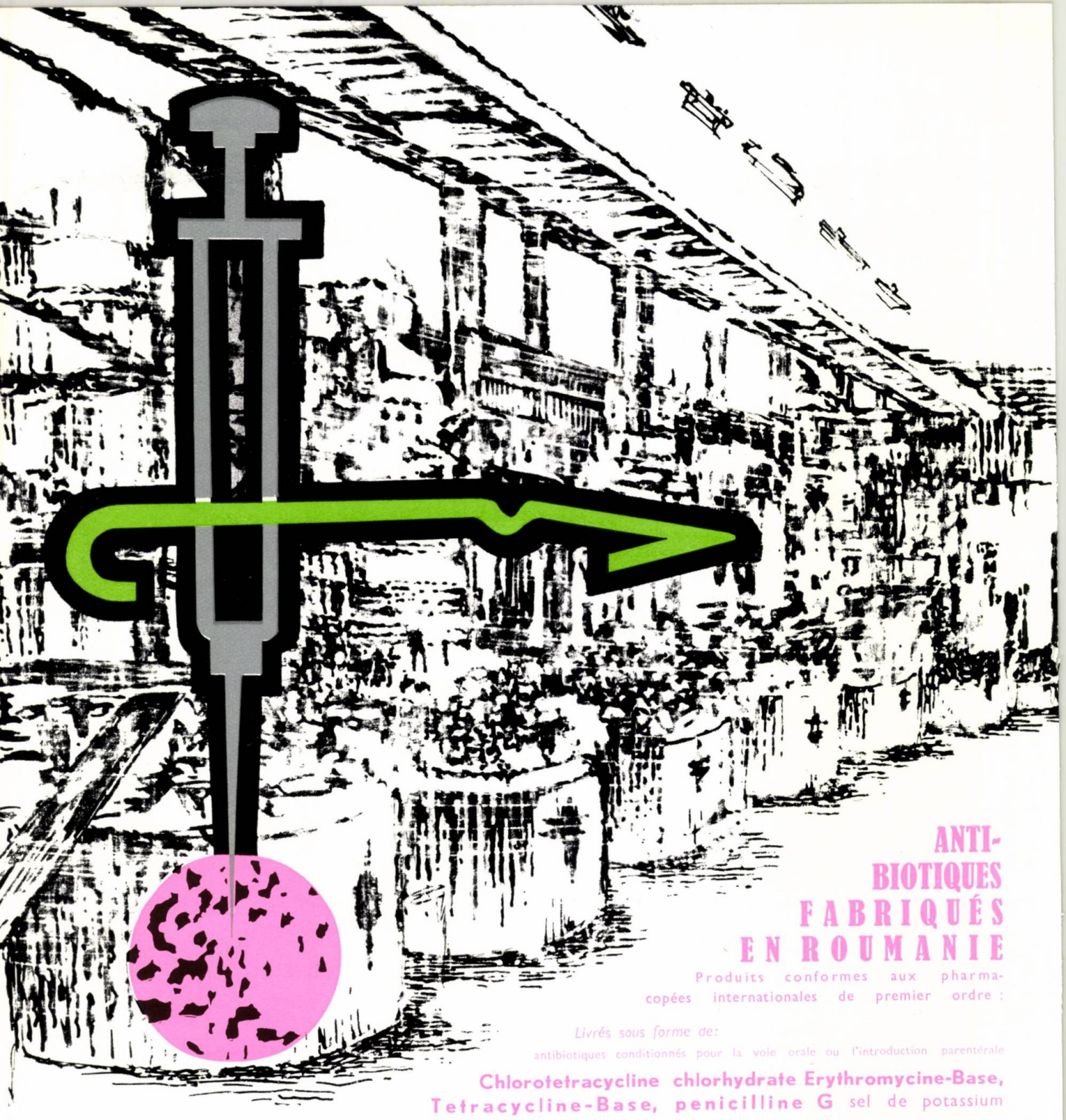
Doresc să primesc fără angajament din partea mea :

- ■ O DOCUMENŢATIE DETAILATĂ
- ■ VIZITA DUMNEAVOASTRĂ

■ *Marcaţi cu o cruce căsuţa corespunzătoare*

PUB. AL DCVM 17.65

NUMELE
SOCIETATEA
ADRESA
TELEFON



ANTI-BIOTIQUES FABRIQUÉS EN ROUMANIE

Produits conformes aux pharmacopées internationales de premier ordre :

Livrés sous forme de:

antibiotiques conditionnés pour la voie orale ou l'introduction parentérale

Chlorotetracycline chlorhydrate Erythromycine-Base, Tetracycline-Base, penicilline G sel de potassium

STREPTOMYCINE SULFATE, TETRACYCLINE-BASE, EFITARD ®

(Flacons contenant un mélange de pénicilline-procaïne, **300 000 unités** internationales et de péniciline **G** sel de potassium **100 000 unités** internationales)

PROPAMICIN ® (flacon contenant un mélange de pénicilline-procaïne **300 000 unités** internationales, pénicilline **G**, sel de sodium **100 000 unités** internationales et streptomycine sulfate 0,5 g).

Exportaetur:

CHIMIMPORT

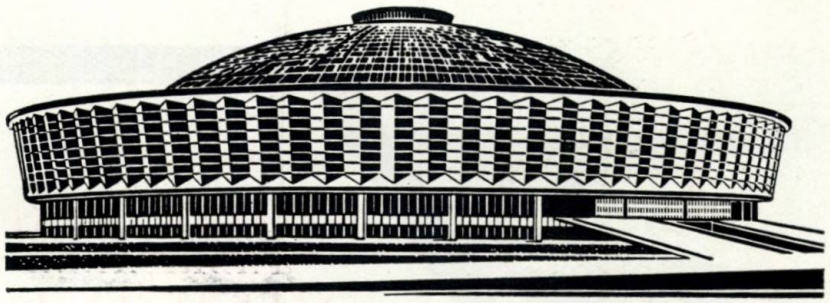
BUCAREST — ROUMANIE

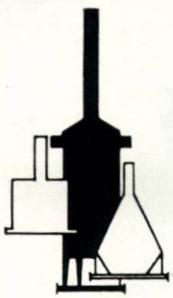
10, BD. REPUBLICII B. P. 525 Télex : 184 et 185

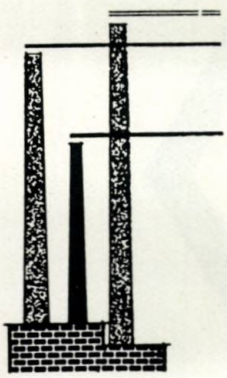
Téléphone : 16.06.36 Télégrammes : CHIMIMPORT — Bucarest

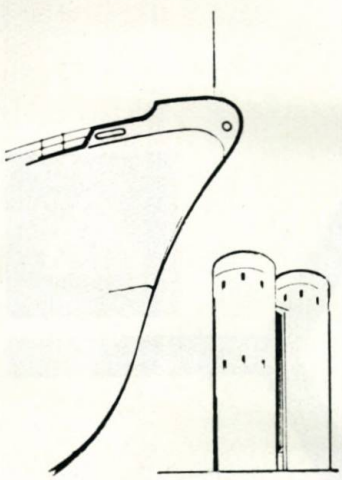
CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

Bucuresti







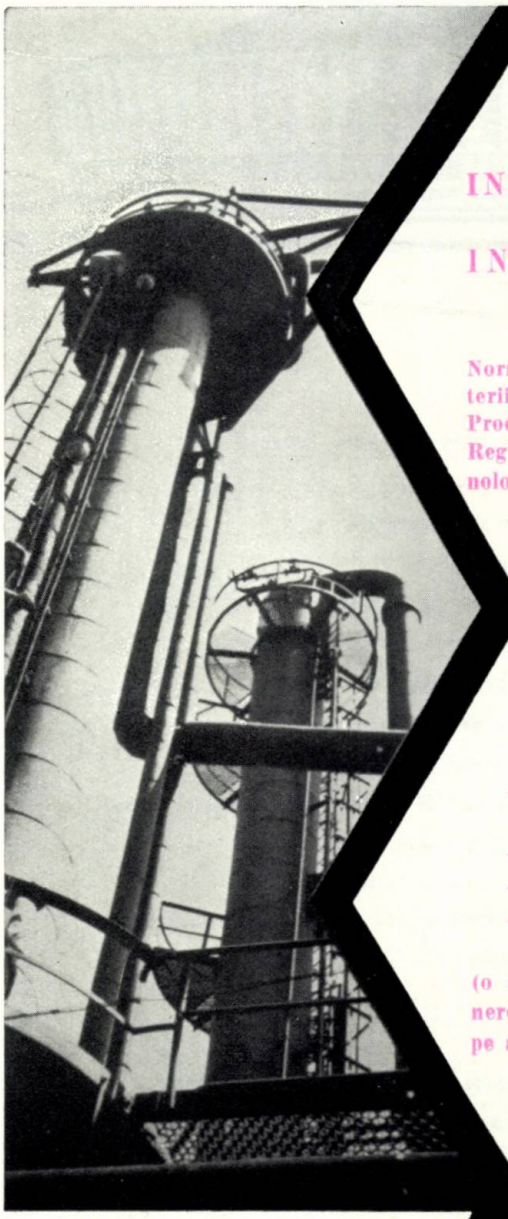


proiectează şi produce:

— instalaţii pneumatice de extracţie cu pompe Fuller şi FH
— dispozitive pneumatice de repartiţie
— instalaţii pneumatice mobile de încărcare
— instalaţii pneumatice de evacuare
— instalaţii pneumatice de eliminare a cenuşii
— instalaţii pneumatice de colectare a prafului zburător
— mori Fuller-Peter ca instalaţii centrale de măcinare
— instalaţii de încălzire directă pentru cuptoare şi cazane
— instalaţii de uscare a materialului de măcinat
— dozator Bailey, dozator albie-lanţ şi dozator valţ pentru produse (mărfuri) în formă de praf şi granulaţie fină
— răcitor în formă de grătar elicoidal Fuller
— răcitor orizontal Fuller cu călire în aer pentru clincher de ciment, calcar, minereuri, dolomit
— concasor pentru clincher
— pod transportor cu lanţ
— şuber turnant, şuber de închidere valvă cu două căi
— indicator electronic de buncăr şi sonde electronice de siloz pentru controlul conţinutului din silozuri şi rezervoare
— instalaţii de distribuţie şi de reglare
— cuptoare tubulare pentru prelucrarea ţiţeiului şi pentru procedee chimice
— căptuşeli speciale pentru cuptoare industriale, îndeosebi planşe şi pereţi suspendaţi pentru cuptoare metalurgice, precum şi planşee suspendate pentru cuptoare-tunel
— crematorii pentru gunoaie (deşeuri)
— crematorii pentru gunoaie (deşeuri) industriale

CLAUDIUS PETERS
AKTIENGESELLSCHAFT · HAMBURG

Hamburg



INSTALAȚII PENTRU FABRICAREA INTERMEDIARILOR ORGANICI

Norme avantajoase de utilizare a materiilor prime și a energiei.
Produse finite de calitate superioară.
Reglarea automată a proceselor tehnologice.

- **Acetilenă din carbură de calciu prin procedeul uscat.**
- **Acetaldehidă din acetilenă.**
- **Acid acetic din acetaldehidă.**
- **Butanol și octanol sintetic din acetaldehidă**

(o soluție tehnologică permite obținerea acestor doi produși în paralel pe aceeași instalație).

- **Diverși esteri ai acidului acetic**

(o soluție constructivă universală permite fabricarea acetatului de butil și de etil în aceeași instalație).

La cerere putem adapta proiectele utilajelor la condițiile locale.

POLIMEX

Exportator exclusiv:

SOCIETATEA POLONEZĂ PENTRU IMPORTUL ȘI EXPORTUL DE MAȘINI S.A.R.L.

Varșovia—Czackiego 7/9/11
Telefon 26-94-91
Telex 81271, 81274
Telegrame: POLIMEX, Varșovia

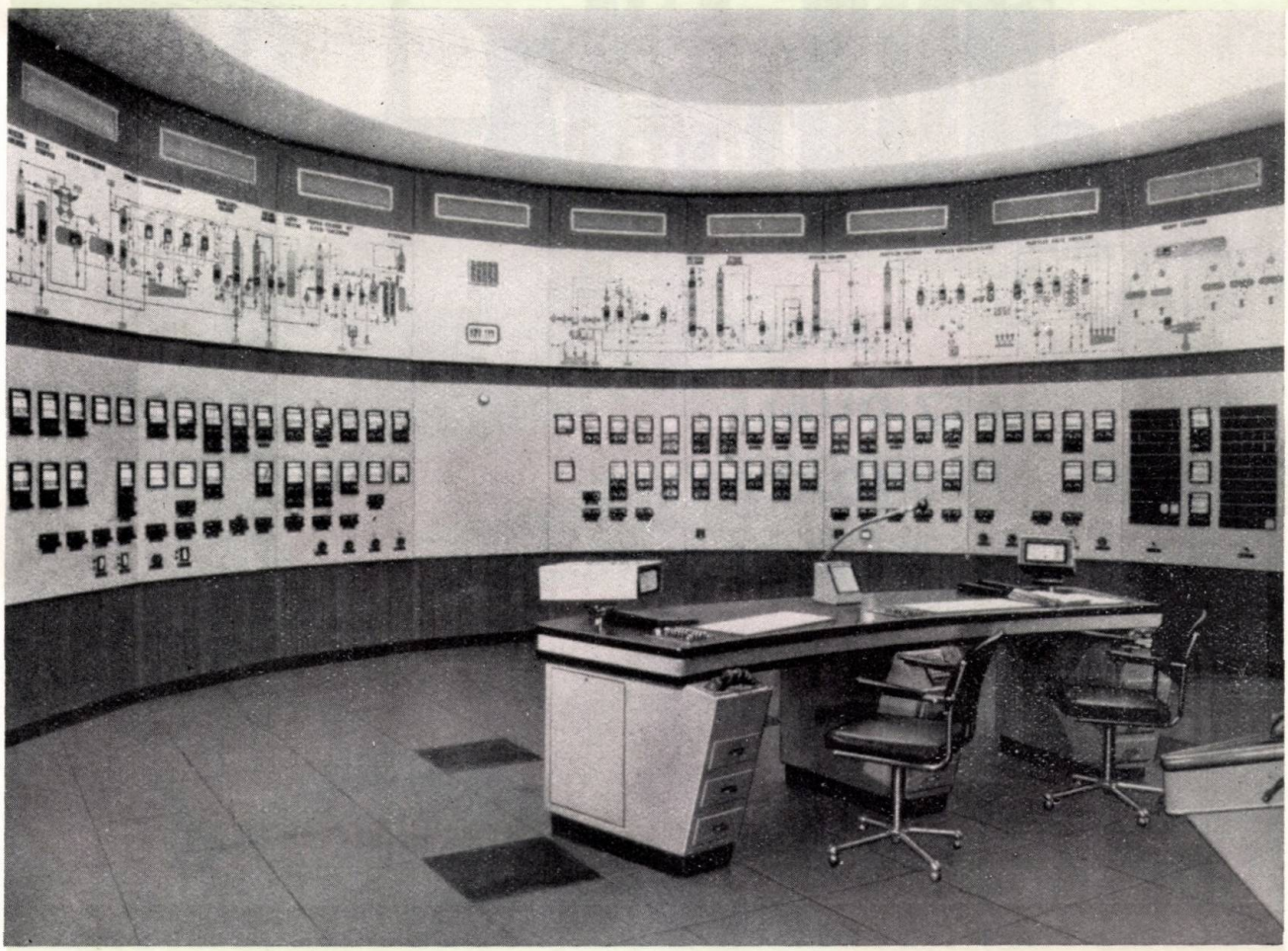
Informații detaliate la:

BIROUL CONSILIERULUI COMERCIAL AL POLONIEI

BUCUREȘTI
Bd. Aviatorilor 24

Livrează

instalații complete de măsurare și reglare pentru industria chimică, petrochimică, metalurgică și energetică



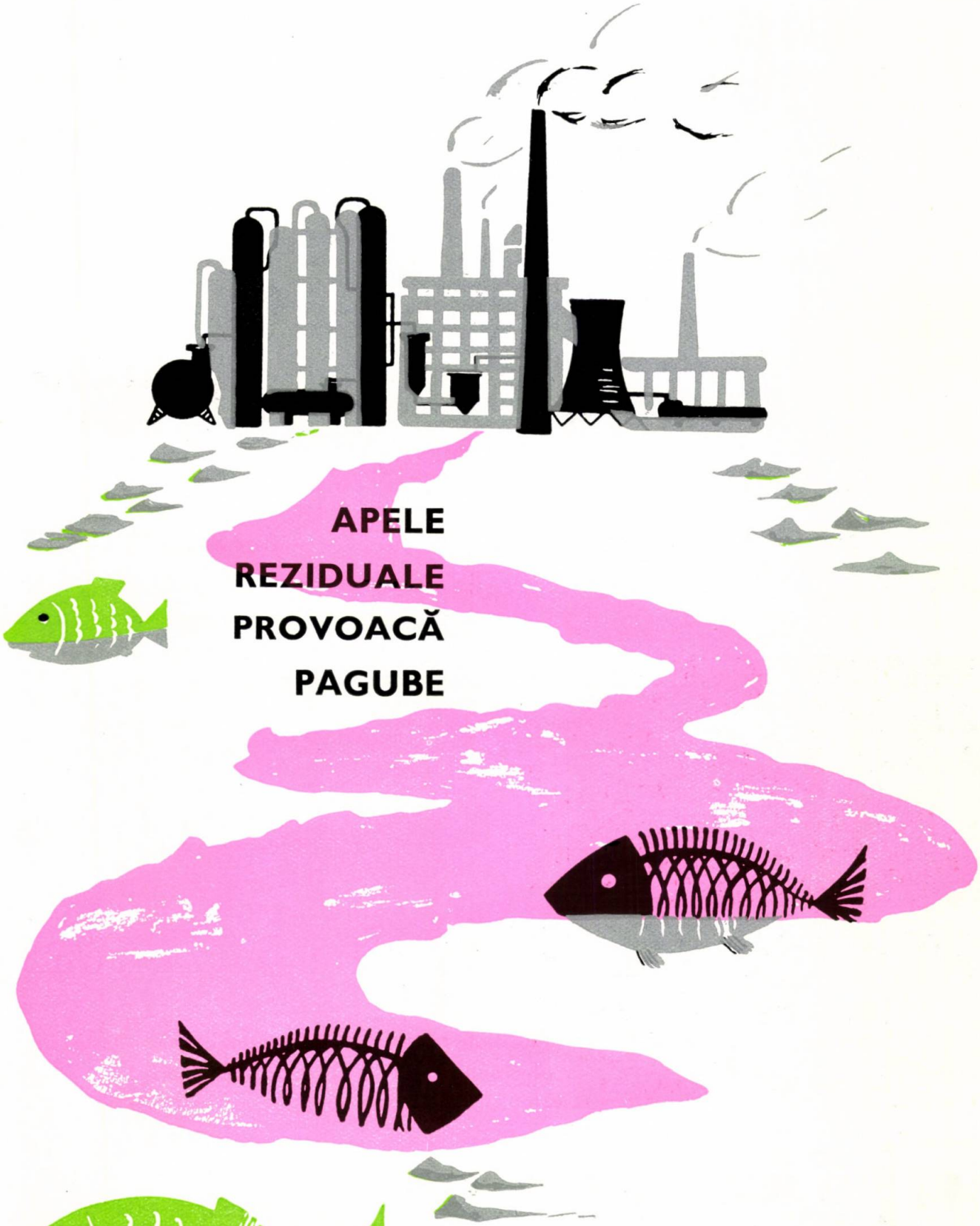
Tabloul de comandă al instalației de fabricare a olefinelor la Uzinele Scholven-Chemie A. G., Gelsenkirchen-Buer, Republica Federală Germană

H&B S&F ELIMA PNEUMATIK BARTON EUROPA Eurocomp

HARTMANN & BRAUN · MESS- UND REGELTECHNIK

HARTMANN & BRAUN AG 6 Frankfurt/M.-West 13 Postfach 1361 ☎ 770611 Frankfurt/M. 4-14071 hubag ffm

NU MURDĂRIŢI CURSURILE DE APĂ!



APELE REZIDUALE PROVOACĂ PAGUBE

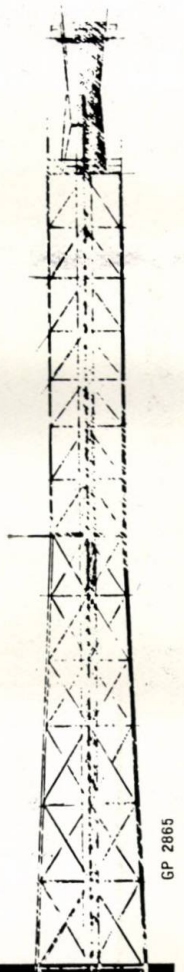
COMITETUL DE STAT AL APELOR
INSPECŢIA DE STAT A APELOR

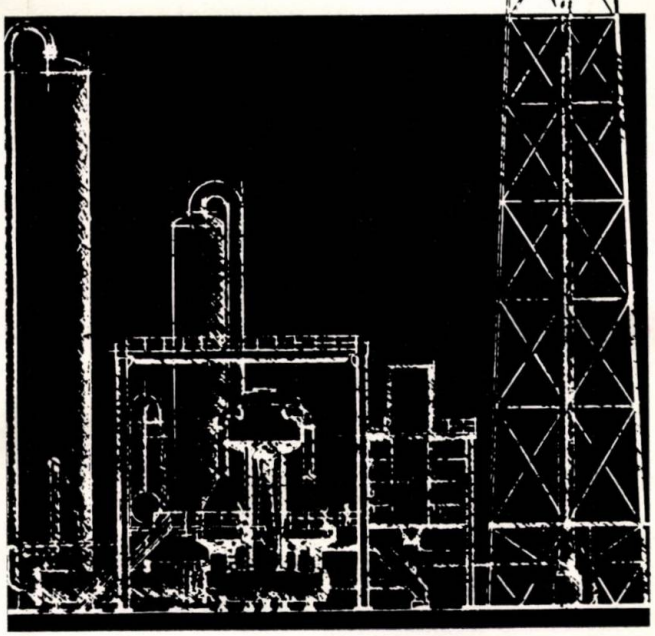
CEA MAI MARE UNITATE DE ACID AZOTIC DIN LUME

cu o capacitate de 925 t/zi de HNO_3 100% este în curs de construcție de către Republica Democrată Germană

conform procedeului GRANDE PAROISSE

procedee pentru
PREPARAREA DE GAZ DE SINTEZĂ
SINTEZA AMONIACULUI
FABRICAREA DE ACID AZOTIC





SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE LA GRANDE PAROISSE
AZOTE ET PRODUITS CHIMIQUES
8, RUE COGNACQ-JAY. PARIS (FRANCE) TEL. 468.44.30

ABONAȚI-VĂ LA REVISTELE:

REVISTA DE CHIMIE
PETROL ŞI GAZE
CELULOZĂ ŞI HÎRTIE
MATERIALE PLASTICE

EDITATE DE

MINISTERUL INDUSTRIEI PETROLULUI ŞI CHIMIEI

CENTRUL DE DOCUMENTARE AL INDUSTRIEI PETROLULUI ŞI CHIMIEI— ÎN COLABORARE CU CONSILIUL NAȚIONAL AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.

Abonamentele se primesc pe adresa: Centrul de documentare al industriei petrolului și chimiei, București, bd. N. Bălcescu, nr. 16, Raionul 30 Decembrie, tel. 14.72.10/176, în contul de virament nr. 0136402-17, Filiala 30 Decembrie B.N.R.P.R.

COSTUL UNUI ABONAMENT ANUAL PENTRU INSTITUȚII ESTE:

REVISTA DE CHIMIE
LEI 160 (apariție lunară)

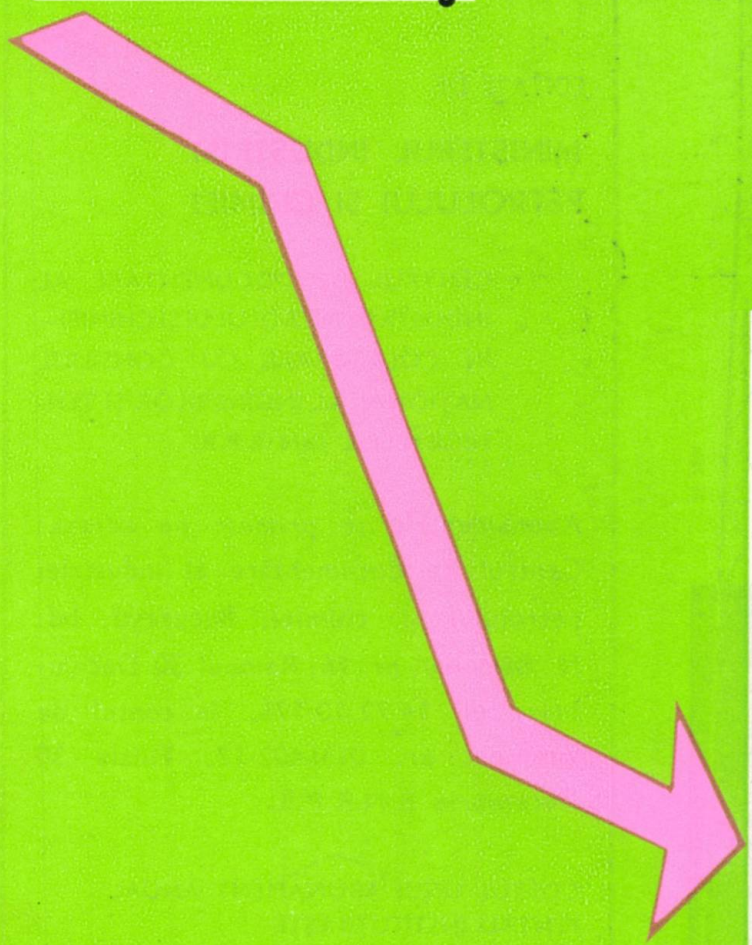
PETROL ŞI GAZE
LEI 160 (apariție lunară)

CELULOZĂ ŞI HÎRTIE
LEI 160 (apariție lunară)

MATERIALE PLASTICE
LEI 150 (șase apariții)

Uzinele de produse sodice

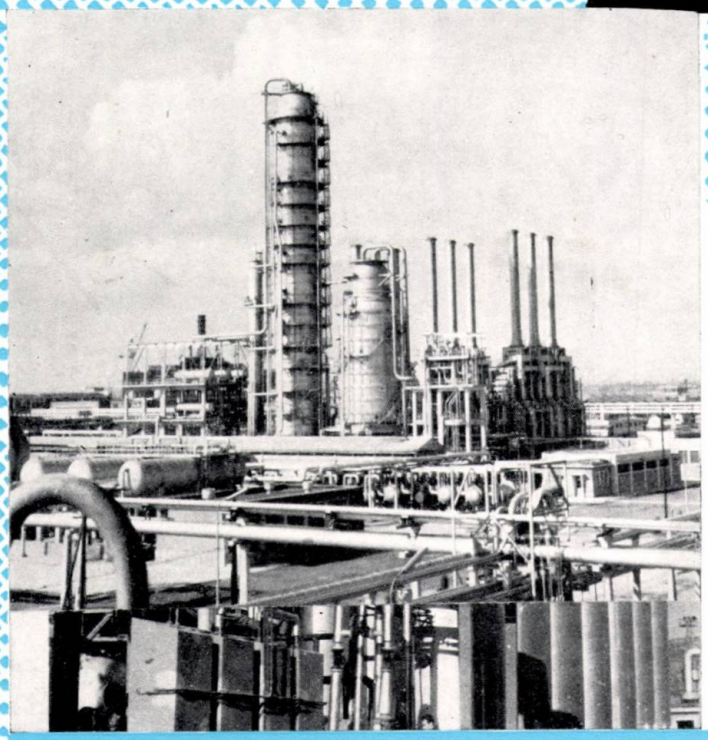
OCNA-MUREŞ



UPSOM

Livrează:

- Sodă caustică 96 — 98% NaOH
- Sodă calcinată 98 — 99% Na_2CO_3
- Bicarbonat industrial
- Bicarbonat de sodiu alimentar
- Bicarbonat farmaceutic
- Silicat de sodiu solid $^1/_2$
- Silicat de sodiu solid $^1/_3$
- Silicat de sodiu lichid $^{38}/_{40}$
- Silicat de sodiu lichid $^{58}/_{60}$
- Silicat de sodiu lichid tip „C”
- Clorură de calciu tehnică hidratată
- Clorură de calciu cristalizată (alimentară)
- Ionosil
- Sodil
- Carbonat bazic de magneziu tehnic
- Carbonat bazic de magneziu farmaceutic
- Oxid de magneziu tehnic
- Oxid de magneziu farmaceutic



INDUSTRIALEXPORT

2, GABRIEL PÉRI STREET
BUCHAREST — RUMANIA
TELEPHONE 116 ◇ TELEX 214

Ensures the construction through specialized Rumanian Institutes and Works of CHEMICAL FACTORIES AND PLANTS by carring out:

- surveys
- designs
- delivery of equipment
- erecting and commissioning of the installations supplied and training of the local operating staff

INDUSTRIALEXPORT

1965 NOV 25

COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CU AZOT

AZOCHIM

PIATRA NEAMȚ

Produce:

AMONIAC COMPRIMAT
AZOTAT DE AMONIU GRANULAT
UREE TEHNICĂ
OXIGEN TEHNIC
AZOT DE PURITATE 99,998%

AZOCHIM